

Strukturelle und physikalische Charakterisierungen niederdimensionaler Metallborocarbide und Metallcarbide

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Christof Dominik Haas

Augsburg, Oktober 2019



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Scherer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Henning Höppe
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2019

für Nevena

Eliminate all other factors, and the one which remains must be the truth.
Sir Arthur Conan Doyle

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Motivation und Zielsetzung | 1 |
| 2 | Strukturelle Charakterisierungen der niederdimensionalen Metallborocarbide $R_xB_yC_z$ | 7 |
| 2.1 | Die Verbindungsklasse $R_xB_yC_z$ | 9 |
| 2.2 | Das <i>Coloring Problem</i> in ScB_2C_2 | 15 |
| 2.2.1 | Röntgenbeugungsstudien an ScB_2C_2 | 16 |
| 2.2.2 | Ladungsdichtestudien an ScB_2C_2 | 22 |
| 2.2.3 | Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien an $ScB_2^{13}C_2$ | 28 |
| 2.3 | Interkalation der pentagonalen Prismen in ScB_2C_2 mit Lithium..... | 32 |
| 2.3.1 | Röntgenbeugungsstudien an $Li_mScB_2C_2$ | 36 |
| 2.3.2 | Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien an $Li_{0,25}ScB_2C_2$ | 41 |
| 2.3.3 | Magnetische Studien an $Li_mScB_2C_2$ | 42 |
| 2.4 | Zusammenfassung..... | 45 |
| 3 | Die Verbindungsklasse der niederdimensionalen Metallcarbide $Sc_3T'C_4$ | 47 |
| 3.1 | Der quasi-eindimensionale Supraleiter Sc_3CoC_4 | 47 |
| 3.2 | Wechselwirkung zwischen Ladungsdichtewelle und Supraleitung in Sc_3CoC_4 | 52 |
| 3.2.1 | Die oberen kritischen Magnetfelder für Sc_3CoC_4 | 59 |
| 3.2.2 | Kombinierte elektrische Widerstands- und Einkristallbeugungsexperimente | 61 |
| 3.2.3 | Kristallzucht von Sc_3CoC_4 -Einkristallen | 66 |
| 3.3 | Einfluss der Substitution auf die supraleitenden Eigenschaften von Sc_3CoC_4 | 69 |
| 3.3.1 | Substitution der Scandiummatrix in Sc_3CoC_4 | 70 |
| 3.3.2 | Substitution der Kohlenstoffatome in Sc_3CoC_4 | 73 |
| 3.3.3 | $^{12}C/^{13}C$ -Kohlenstoff-Isotopeneffekt in Sc_3CoC_4 | 75 |
| 3.3.4 | Übergangsmetallsubstitution innerhalb der $[CoC_4]_{\infty}$ -Ketten | 80 |
| 3.4 | Wechselwirkungen zwischen Antiferromagnetismus und Supraleitung | 82 |
| 3.4.1 | Strukturmodell von Sc_3MnC_4 | 83 |
| 3.4.2 | Physikalische Eigenschaften von Sc_3MnC_4 | 84 |
| 3.4.3 | Substitutionsreihe $Sc_3Co_{1-y}Mn_yC_4$ | 88 |
| 3.5 | Zusammenfassung..... | 91 |
| 4 | Experimentelle Durchführungen und Details..... | 95 |
| 4.1 | Probensynthese im elektrischen Lichtbogenofen..... | 95 |
| 4.1.1 | Synthese der ^{13}C -Pellets | 97 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.1.2 | Synthese der RB_2C_{2-z} -Verbindungen..... | 101 |
| 4.1.3 | Interkalation der RB_2C_2 -Verbindungen mit Lithium..... | 102 |
| 4.1.4 | Synthese der $Sc_3Co(^{12}C_{1-z}^{13}C_z)_4$ -Substitutionsreihe..... | 105 |
| 4.1.5 | Synthese der $Sc_3Co_{1-y}Mn_yC_4$ -Substitutionsreihe | 105 |
| 4.2 | Synthese von Einkristallen..... | 105 |
| 4.2.1 | Chemischer Gasphasentransport | 107 |
| 4.2.2 | Metallfluss..... | 109 |
| 4.3 | Pulver-Röntgenbeugungsexperimente | 111 |
| 4.4 | Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente | 113 |
| 4.5 | Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien | 120 |
| 4.6 | Bestimmung des elektrischen spezifischen Widerstands | 121 |
| 4.7 | Magnetisierungsmessungen | 124 |
| 4.8 | Spezifische Wärmekapazitätsstudien | 127 |
| 4.9 | Analytische Messmethoden | 130 |
| 4.10 | Quantenmechanische Rechnungen | 132 |
| 5 | Zusammenfassung..... | 135 |
| | Anhang..... | 141 |
| | Literaturverzeichnis | 155 |
| | Liste eigener Publikationen und Konferenzbeiträge | 166 |
| | Danksagungen..... | 167 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------|---|
| (1/2/3)D | (ein-/zwei-/drei-)dimensional |
| ADP | atomarer Auslenkungsparameter |
| aniso | anisotrop |
| BCC | bindende Ladungskonzentration |
| bcc | kubisch-innenzentriert |
| BCP | bindungskritischer Punkt |
| BCS | Bardeen-Cooper-Schrieffer |
| BKT | Berezinskii-Kosterlitz-Thouless |
| cal | berechnet |
| CCP | käfigkritischer Punkt |
| CDW | Ladungsdichtewelle |
| cgs | <i>centimetre gram second</i> (Einheitensystem) |
| CPM | Chemische Physik und Materialwissenschaften |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DOS | Zustandsdichte |
| DTA | Differenz-Thermoanalyse |
| EA | Elementaranalyse |
| EDX | energie dispersive Röntgenspektroskopie |
| ELI | Elektronlokalisierungsindikator |
| exp | experimentell |
| FC | Abkühlen im Magnetfeld |
| FTIR | Fourier Transform Infrarot |
| GL | Ginzburg-Landau |
| HT | Hochtemperatur |
| ICP | induktiv gekoppeltes Plasma |
| iso | isotrop |
| LT | Tieftemperatur |
| MAS | <i>magic-angle spinning</i> |
| MP | Multipol |
| MPMS | <i>magnetic property measurement system</i> |
| MQMAS | <i>multiple-quantum magic-angle spinning</i> |
| NMR | Kernspinresonanz |
| Occ | Besetzung |
| OES | optische Emissionsspektroskopie |
| PES | potenzielle Energieoberfläche |
| PPMS | <i>physical property measurement system</i> |
| RCP | ringkritischer Punkt |
| REAPDOR | <i>rotational echo adiabatic passage double resonance</i> |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RRR | Restwiderstandsverhältnis |
| SDW | Spindichtewelle |
| SI | Internationales Einheitensystem |
| SPS | <i>spark plasma sintering</i> |
| STA | simultane thermische Analyse |
| SQUID | supraleitende Quantuminterferenzeinheit |

| | |
|------|--|
| TIP | temperaturunabhängiger Paramagnetismus |
| VASP | <i>Vienna Ab initio Simulation Package</i> |
| VEC | Valenzelektronenzahl |
| ZFC | Abkühlen im magnetischen Nullfeld |

Chemische Abkürzungen

| | |
|------------------|---|
| BEDT-TTF oder ET | Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalen ($C_{10}H_8S_8$) |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyllithium (C_4H_9Li) |
| TCNQ | Tetracyanochinodimethan ($C_{12}H_4N_4$) |
| TMTSF | Tetramethyltetraselenafulvalen ($C_{10}H_{12}Se_4$) |
| TTF | Tetrathiafulvalen ($C_6H_4S_4$) |

Verwendete Symbole

| | |
|--------------------|--|
| (at/m/v)% | (Atom-/Massen-/Volumen-)Prozent |
| B | magnetische Flussdichte |
| C | Curie-Konstante |
| $C(T)$ | spezifische Wärmekapazität |
| C_Q | elektrische quadrupolare Kopplungskonstante |
| E_F | Fermi-Energie |
| g | Landé-Faktor |
| H | Magnetfeldstärke |
| ΔH^0 | Reaktionsenthalpie |
| \hbar | reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum |
| I | Stromstärke |
| J | Gesamtspin-Quantenzahl |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| $L(\mathbf{r})$ | Laplace-Operator der Elektronendichteverteilung |
| M | Magnetisierung |
| m | Probenmasse |
| M_{molar} | molare Masse |
| M_{sat} | Sättigungsmagnetisierung |
| N_A | Avogadro-Konstante |
| $N(E_F)$ | elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante |
| P | Druck |
| P_c | Besetzungsparameter der Rumpfelektronen |
| P_{lm} | Besetzungsparameter der entsprechenden Multipole |
| P_v | Besetzungsparameter der Valenzschale |
| dQ | Wärmeänderung |
| R | Gaskonstante |
| $R(T)$ | elektrischer Widerstand |
| S | Spin |
| ΔS | Entropieänderung |
| T | Temperatur |
| U | Spannung |
| V_{zz} | elektrischer Feldgradient |
| α | Isotopenkoeffizient |

| | |
|-------------------------|--|
| α_{aniso} | Anisotropiefaktor |
| α_{Maki} | Maki-Parameter |
| γ | Sommerfeldkoeffizient |
| δ | chemische Verschiebung |
| ε | Elliptizität |
| η | Asymmetrieparameter |
| θ_{D} | Debye-Temperatur |
| θ_{E} | Einstein-Temperatur |
| κ | radialer Ausdehnungs-Kontraktionsparameter |
| κ' | Ausdehnungs-Kontraktionsparameter der Deformationsdichte |
| λ_{L} | Londonsche Eindringtiefe |
| λ_{SO} | Spin-Orbit Parameter |
| μ_0 | magnetische Feldkonstante |
| μ_{eff} | effektives magnetisches Moment |
| μ_{B} | Bohrsches Magneton |
| ν | Frequenz |
| ν_0 | Lamorfrequenz |
| ξ | Kohärenzlänge |
| ρ | Dichte |
| $\rho(\mathbf{r})$ | Elektronendichteverteilung |
| $\rho(T)$ | elektrischer spezifischer Widerstand |
| Φ_0 | magnetisches Flussquantum |
| $\chi(T)$ | molare Suszeptibilität |
| $\chi_{\text{V}}(T)$ | Volumensuszeptibilität |
| ω_{D} | Debye-Frequenz |

1 Motivation und Zielsetzung

Die Verbindungsklasse der niederdimensionalen Metallborocarbide ist durch eine Vielfalt unterschiedlicher elektronischer Strukturen und physikalischer Eigenschaften charakterisiert.^[1,2] Die Entdeckung der Supraleitung in den Borocarbidschichtsystemen RM_2B_2C mit $R = \text{Sc, Y, Lanthanoid}$ oder $M = \text{Übergangsmetall}$ im Jahr 1994 (z.B. supraleitende kritische Übergangstemperatur in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit $T_c = 16,6 \text{ K}$)^[3] führte zu umfangreichen Forschungsaktivitäten innerhalb dieser Klasse von intermetallischen Verbindungen.^[1] Die Koexistenz von Supraleitung und langreichweitiger magnetischer Ordnung z.B. in $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c = 6,2 \text{ K}$; antiferromagnetische Ordnung bei der Néel-Temperatur $T_N = 10,3 \text{ K}$)^[4] erhöhte das Interesse an Metallborocarbiden und führte letztlich auch zur Entdeckung der Supraleitung in den strukturell verwandten Eisenpniktiden (z.B. $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $T_c = 38 \text{ K}$).^[1,5] Durch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung in MgB_2 ($T_c = 39 \text{ K}$)^[6] und die theoretische Vorhersage von noch höheren kritischen Übergangstemperaturen für loch-dotiertes MgB_2C_2 ($T_{c,\text{theo}} = 67 \text{ K}$)^[7] das sowohl elektronisch als auch strukturell eng mit MgB_2 verwandt ist, wurde der Fokus auf die heterographenartigen RB_2C_2 -Verbindungen gelenkt.

Die niederdimensionalen RB_2C_2 -Verbindungen zählen zu den $R_xB_yC_z$ Metallborocarbiden, die insgesamt etwa 140 Verbindungen mit 38 unterschiedlichen Kristallstrukturen umfassen.^[2] Zur Klassifizierung der elektronischen Strukturen der $R_xB_yC_z$ -Verbindungen wird in erster Näherung die Anzahl der Valenzelektronen (VEC: *valence electron count*) verwendet.^[8] Das VEC-Konzept setzt im Fall von Metallborocarbiden das Vorliegen ionischer Bindungen zwischen dem anionischen Nichtmetallgerüst (B und C) und den vollständig oxidierten Metallkationen (R^{3+} oder R^{4+}) voraus. Bei einer Zusammensetzung von $R_xB_yC_z$ ergibt die Anzahl an Valenzelektronen $nx + 3y + 4z$ (mit n : Oxidationszahl von R) pro Anzahl der Nichtmetallatome ($y + z$) den VEC-Wert: z.B. $\text{VEC}(\text{YBC}) = 5$ mit $n = 3$. Für VEC-Werte unterhalb von 5 werden typischerweise zweidimensionale (2D) [B/C]-Netzwerke beobachtet, während sich unendlich lange, verzweigte [B/C]-Ketten für $\text{VEC} \sim 5$ und endlich lange lineare Nichtmetallketten für $\text{VEC} > 5$ bilden.^[2,9]

Die Metallborocarbide der Zusammensetzung RB_2C_2 zeichnen sich durch einen VEC-Wert von 4 (R^{2+}) bzw. 4,25 (R^{3+}) aus und sind für $R = \text{Be, Mg, Ca, Sc, Y, La} - \text{Lu}$ ^[10–15] bekannt. Obwohl sich die R -Atome in allen Kristallstrukturen der RB_2C_2 -Verbindungen zwischen den 2D $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten befinden, unterscheiden sich die Anordnungen der Nichtmetalle in den 2D-Netzwerken. In BeB_2C_2 ^[15] und MgB_2C_2 ^[12] werden $[\text{B}_3\text{C}_3]$ -Hexagone gebildet, wobei die Be-Atome formal 7-fach und die Mg-Atome formal 12-fach koordiniert zwischen den planaren bzw. gewellten $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten vorliegen. Für $R = \text{Ca, Y, La} - \text{Lu}$ kommt es dagegen zur Bildung von planaren $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Quadraten und $[\text{B}_4\text{C}_4]$ -Oktagonen, während sich die R -Atome innerhalb der oktagonale-prismatischen Lücken zwischen den Nichtmetallschichten befinden.^[13,14] Die Kristallstruktur von ScB_2C_2 besitzt ein Alleinstellungsmerkmal innerhalb

der RB_2C_2 -Verbindungsklasse, da die Bildung von $[B_3C_2]$ -Pentagonen sowie $[B_3C_4]$ -Heptagonen beobachtet wird und die Scandiumatome in den heptagonal-prismatischen Lücken zwischen den [B/C]-Schichten liegen.^[10]

Die genaue Betrachtung der Bor- und Kohlenstoffverteilung innerhalb der [B/C]-Schichten in der RB_2C_2 -Verbindungsklasse wurde bereits 1986 von Burdett *et al.*^[16] basierend auf theoretischen Rechnungen diskutiert und stellt ein sogenanntes *Coloring Problem*^[17,18] dar. Allgemein betrachtet, ist das *Coloring Problem* in der Chemie mit dem „Vier-Farben-Problem“ in der Mathematik verbunden, das im Jahr 1852 zum ersten Mal definiert und schließlich 1976 gelöst wurde.^[18,19] Das „Vier-Farben-Problem“ wird der Graphentheorie zugeordnet und beschäftigt sich mit der Aufgabe „die minimale Anzahl an Farben zu finden, die für die Kolorierung von Ländern jeder beliebigen Karte benötigt wird, wobei zwei Länder mit einer gemeinsamen Grenze unterschiedliche Farben besitzen.“^[18,19] In der Chemie bezieht sich das *Coloring Problem*, das 1985 von Burdett *et al.*^[17] beschrieben wurde, auf die folgende Fragestellung: „Was ist die energetisch beste Möglichkeit zwei verschiedene Atomsorten oder Atomgruppen mit einer festen Stöchiometrie in einem molekularen oder ausgedehnten Netzwerk zu verteilen?“^[16]

Während das *Coloring Problem* für CaB_2C_2 durch Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopiestudien^[20,21] gelöst wurde, führte erst eine Kombination aus ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien^[22] und DFT-Rechnungen^[23] zur endgültigen Aufklärung der Bor- und Kohlenstoffverteilung in den RB_2C_2 -Verbindungen mit $R = Mg, Y, La - Lu$. Basierend auf den Einkristall-Röntgenbeugungsdaten von Smith *et al.*^[10] untersuchte die Arbeitsgruppe von Halet^[23–26] das *Coloring Problem* in ScB_2C_2 mit DFT-Rechnungen unter Berücksichtigung von sechs verschiedenen Kolorierungsvarianten^[24,26] der $[B_2C_2]$ -Schichten (siehe Kap. 2.1, Abbildung 2-4). Obwohl die experimentell^[10] bestimmte [B/C]-Verteilung in den Rechnungen bestätigt wird, unterscheiden sich die entsprechenden theoretischen Zellparameter ($a = 5,268 \text{ \AA}$; $b = 10,162 \text{ \AA}$; $c = 3,495 \text{ \AA}$)^[26] deutlich von den experimentellen Werten ($a = 5,175(5) \text{ \AA}$; $b = 10,075(7) \text{ \AA}$; $c = 3,440(5) \text{ \AA}$).^[10] In den zu ScB_2C_2 strukturverwandten RB_2C -Verbindungen (mit $[B_5C_2]$ -Heptagonen und $[B_2C_2]$ -Tetragonen) wird eine Verkleinerung der a -Achse bei kohlenstoffreicheren Probenansätzen beobachtet.^[27] Ein vergleichbarer Zusammenhang zwischen den Zellkonstanten und der Nichtmetallzusammensetzung wurde bisher für ScB_2C_2 nicht untersucht.

Zur Klärung des *Coloring Problems* in ScB_2C_2 wird in der vorliegenden Arbeit die Kristallstruktur mittels hochauflösenden experimentellen Einkristall-Röntgenbeugungsstudien analysiert. Durch die Charakterisierung mehrerer ScB_2C_2 -Probenansätze wird ein möglicher Zusammenhang zwischen den Zellkonstanten und der [B/C]-Zusammensetzung untersucht. Basierend auf der hohen Auflösung der Messdaten ($\sin(\theta_{\max})/\lambda \leq 1,416 \text{ \AA}^{-1}$) wird durch die Aufstellung eines Multipolmodells die experimentelle Elektronendichteverteilung, $\rho(\mathbf{r})$, erhalten, die eine eindeutige Zuordnung der Bor- und Kohlenstoffatome auf den jeweiligen Atompositionen ermöglichen sollte. Die detaillierten Untersuchungen des *Coloring Problems* in ScB_2C_2 werden durch Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien an mit ^{13}C -angereicherten $ScB_2^{13}C_2$ -Proben ergänzt.

Neben den unterschiedlichen Strukturtypen zeichnen sich die RB_2C_2 -Phasen durch verschiedene magnetische Ordnungen^[2,28–32] und unterschiedliche elektronische Eigenschaften aus: z.B. halbleitendes Verhalten in CaB_2C_2 ^[13] und metallisches Verhalten in LuB_2C_2 .^[33] Im Vergleich zum strukturverwandten Hochtemperatursupraleiter MgB_2 ($T_c = 39\text{ K}$ ^[6]) werden allerdings nur die nichtmagnetischen Verbindungen YB_2C_2 ($T_c = 1,0\text{ K}$ ^[34]) und LuB_2C_2 ($T_c = 2,4\text{ K}$ ^[33]) bei tiefen Temperaturen supraleitend. Trotz der theoretischen Vorhersage ($T_{c,theo} = 67\text{ K}$ ^[7]) für loch-dotiertes MgB_2C_2 wird experimentell für $Li_{0,8}Mg_{0,5}B_2C_2$ ^[35] keine Supraleitung oberhalb von $1,8\text{ K}$ beobachtet. Um neben den strukturellen Charakterisierungen auch die elektronischen Eigenschaften von ScB_2C_2 genauer zu analysieren, wird in der vorliegenden Arbeit die Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium untersucht. Dabei wird zum einen die Bereitschaft von ScB_2C_2 Elektronen aufzunehmen ($VEC > 4,25$), im Gegensatz zur VEC-Reduzierung von 4 (in MgB_2C_2 ; $n = 2$) auf 3,95 (in $Li_{0,8}Mg_{0,5}B_2C_2$; $n(Li) = 1$),^[35] und zum anderen der Einfluss einer möglichen Lithiumaufnahme mit einhergehender Änderung des Zellvolumens auf die physikalischen Eigenschaften von ScB_2C_2 analysiert. Die Interkalation mit Lithium wird über unterschiedliche Synthesemethoden (mittels *n*-Butyllithium,^[36] mit Hilfe von elementarem Lithium in flüssigem Ammoniak^[37] oder durch Flusssynthese oberhalb des Schmelzpunkts von Li ($T_m = 181\text{ °C}$)^[38–41]) durchgeführt sowie mittels Pulver- bzw. Einkristall-Röntgenbeugungsstudien, Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien und temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierung charakterisiert.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Verbindungsklasse der niederdimensionalen Metallcarbide $Sc_3T'C_4$ mit $T' = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir$.^[42,43] Bei Raumtemperatur kristallisieren die $Sc_3T'C_4$ -Verbindungen, mit Ausnahme von $T' = Rh$ und Ir ,^[44] in einem orthorhombischen Kristallsystem (Sc_3CoC_4 -Strukturtyp; Raumgruppe *Immm*; **HT**-Phase), wobei es zur Bildung von quasi-eindimensionalen (quasi-1D) $[T'C_4]_\infty$ -Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse kommt, die von einer Sc-Matrix umgeben sind.^[42,45] In Sc_3CoC_4 wird beim Abkühlen die Bildung einer Ladungsdichtewelle (CDW) bei 143 K und ein struktureller, Peierls-artiger Phasenübergang bei 72 K in eine Tieftemperaturphase (**LT**-Phase; monoklin; Raumgruppe *C2/m*) beobachtet (siehe Kap. 3.1).^[45] Diese Tieftemperaturphase zeigt sich für Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 bereits bei Raumtemperatur,^[44] während für $T' = Ru$ und Os unterhalb von 223 K bzw. 255 K ein zu Sc_3CoC_4 vergleichbarer struktureller Phasenübergang beobachtet wird (siehe Kap. 3.3.4).^[46] Unterhalb von $4,5\text{ K}$ zeigt sich bei Sc_3CoC_4 zusätzlich ein supraleitender Übergang,^[45] der durch einen breiten, flachen Übergang in der spezifischen Wärmekapazität und einen Abfall des elektrischen Widerstands auf einen endlichen Wert charakterisiert ist.^[45,47,48] Das Metallcarbid Sc_3CoC_4 zählt somit zu den quasi-1D Supraleitern, zu denen beispielsweise auch die organischen Bechgaardsalze,^[49] Polyschwefelnitrid $(SN)_x$,^[50] Übergangsmetall-Trichalkogenide (z.B. $NbSe_3$)^[51] sowie die zu den Chevrel-Phasen verwandten quasi-eindimensionalen Verbindungen $Tl_2Mo_6Se_6$ und $In_2Mo_6Se_6$ ^[52,53] zählen.

Die Bildung einer Ladungsdichtewelle und der Supraleitung basieren auf Instabilitäten an der Fermi-Oberfläche sowie kollektiver Ordnungen im Festkörper bei tiefen Temperaturen, die allgemein als mit-

einander konkurrierende Phänomene betrachtet werden.^[54] Während beispielsweise im quasi-eindimensionalen HfTe_3 die Koexistenz von CDW und Supraleitung beobachtet wird,^[55] zeigt sich für das quasi-1D Niobtrisenid erst nach der Unterdrückung der CDW durch das Anlegen eines äußeren Drucks Supraleitung.^[56] Bei ersten temperatur- und druckabhängigen Studien an polykristallinem Sc_3CoC_4 wird mit ansteigendem Druck eine Erhöhung des supraleitenden Volumenanteils und die gleichzeitige Unterdrückung des strukturellen Phasenübergangs ($T_S = 72 \text{ K}$)^[45] beobachtet.^[57] Das genaue Zusammenspiel zwischen der Ladungsdichtewelle und der Supraleitung in Sc_3CoC_4 ist bisher allerdings noch nicht geklärt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird deshalb die Wechselwirkung dieser beiden Phänomene anhand von $\rho(T)$ -Messungen an einkristallinen Sc_3CoC_4 -Whiskern untersucht. Da die supraleitenden Eigenschaften dieses Metallcarbids in der Literatur bisher fast ausschließlich an polykristallinen Proben bestimmt wurden,^[45,47,48,57–61] wird in der vorliegenden Arbeit über richtungsabhängige Messungen des oberen kritischen Magnetfelds an den Whiskern die Anisotropie dieses quasi-1D Supraleiters zum ersten Mal charakterisiert. Darüber hinaus wird die Kristallzucht von Sc_3CoC_4 mit verschiedenen Methoden (chemischer Gasphasentransport, Metallfluss) untersucht, um das Kristallwachstum besser kontrollieren zu können, als es für die Whisker (schnelles Wachstum beim Abkühlen der polykristallinen Probe bei der Lichtbogenofensynthese) bisher möglich ist.

Zur weiteren Untersuchung des supraleitenden Übergangs in Sc_3CoC_4 wurden diverse Substitutionsreihen der Form $\text{Sc}_{3-x}\text{T}_x\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_4$ sowohl im Hinblick auf die Scandiummatrix^[62,63] als auch bezüglich der Übergangsmetalle innerhalb der $[\text{T}'\text{C}_4]_\infty$ -Ketten^[64–67] untersucht. Bei der Co-Substitution durch beispielsweise Fe oder Ni wird bereits für kleine Substitutionsgrade $y > 0,1$ kein supraleitender Übergang oberhalb von 2 K beobachtet.^[64] Ausgehend von der BCS-Theorie^[68,69] zeigt eine solche Substitution im Idealfall die Abhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur T_c von der elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(E_F)$. Zusätzlich korreliert T_c mit der Debye-Frequenz ω_D und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung V (siehe Gl. (5) in Kap. 3.3).^[68,69] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Einflüsse der jeweiligen Substitutionsreihen auf die elektronische Struktur und die jeweiligen physikalischen Eigenschaften des Supraleiters Sc_3CoC_4 zu analysieren. Die Ergebnisse aus der Literatur werden durch weitere synthetisierte Substitutionsansätze ergänzt, die auch die Kohlenstoffsubstitution innerhalb der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten mit Bor, Stickstoff und Silizium umfassen.

Darüber hinaus wird die Kopplung zwischen T_c und ω_D in Sc_3CoC_4 durch eine $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopensubstitutionsreihe analysiert. Der Isotopenaustausch beeinflusst dabei T_c mit der Proportionalität $M_{\text{molar}}^{-\alpha}$, wobei M_{molar} das Isotopenmassenverhältnis ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) und α der Isotopenkoeffizient ist. Der α -Referenzwert aus der BCS-Theorie liegt bei 0,5.^[68,69] Während für die meisten Elementsupraleiter ein BCS-Wert von 0,5 beobachtet wird (z.B. Hg),^[70,71] werden auch deutlich abweichende negative (z.B. U: $\alpha = -2,2$,^[72,73] SrTiO_3 : $\alpha(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) \approx -10$)^[74] und positive α -Werte (H_3S bei $P = 130 \text{ GPa}$: $\alpha(\text{H}/\text{D}) = 2,37$)^[75] in der Literatur diskutiert.^[76] Ein interessanter Punkt ist, dass Simon *et al.*^[77] das unterschiedliche Isotopenverhalten der Verbindungen YC_2 ($\alpha = 0,5$)^[78] und $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ (keine T_c -Verschiebung innerhalb der Mes-

sungenauigkeit)^[77] auf die Dimensionalität der beiden Kristallstrukturen (YC_2 : 3D; $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$: 2D) zurückführen. Unter der Berücksichtigung, dass Sc_3CoC_4 ein quasi-1D Supraleiter ist,^[45,47,48] ist die Betrachtung des $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekts in $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}_{1-z}^{13}\text{C}_z)_4$ in Verbindung mit den quasi-1D Strukturmotiven ($[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten) ein weiterer interessanter Aspekt bei der Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften dieses niederdimensionalen Metallcarbids.

Zur weiteren Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften von Sc_3CoC_4 und des binären Phasendiagramms wird im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit die Cobaltsubstitutionsreihe $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ diskutiert. Obwohl die Existenz der Sc_3MnC_4 -Phase bereits von K. Wachtmann^[79] beschrieben wird (Pulver-Röntgenbeugungsexperimente bei Raumtemperatur), sind die temperaturabhängigen magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Sc_3MnC_4 bisher ungeklärt. Die Betrachtung der strukturellen Eigenschaften dieses ternären Metallcarbids und der Substitutionsreihen der Form $\text{Sc}_{3-x}\text{T}_x\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_{4-z}\text{M}_z$ ergeben somit einen aktuellen Überblick über das binäre Phasendiagramm von Sc_3CoC_4 .

2 Strukturelle Charakterisierungen der niederdimensionalen Metallborocarbide $R_xB_yC_z$

Die niederdimensionalen Metallborocarbide $R_xB_yC_z$ ($R = \text{Sc, Y, Lanthanoid, Actinoid}$) zeichnen sich durch eine Vielzahl von verschiedenen physikalischen Eigenschaften und elektronischen Strukturen aus,^[1,2] wobei sich die Kristallstrukturen der Metallborocarbide beispielsweise mit Pulver- oder Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten charakterisieren lassen. Allerdings kommt es bei den Metallborocarbiden oft zur Zwillingsbildung oder zur Bildung von verwachsenen Fragmenten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.^[2] Durch den geringen Streukraftunterschied zwischen Bor und Kohlenstoff ist eine korrekte Zuordnung dieser Atome auf die entsprechenden Atompositionen des Strukturgerüsts eines Metallborocarbids mit Röntgenbeugungsmethoden schwierig.^[80] Bei einer festgelegten Stöchiometrie ergeben sich somit verschiedene Möglichkeiten, wie die Nichtmetalle die Atompositionen im Strukturgerüst eines Metallborocarbids besetzen können. Eine solche Anordnung der Atome wird Kolorierung (engl.: *coloring*) genannt, wobei jeweils nur ein Atom pro Atomposition des Strukturgerüsts vorliegt und die verschiedenen Atome im Sinne des Kolorierungsproblems als verschiedene Farben angesehen werden.^[17]

Bei der Betrachtung eines dreiatomigen Moleküls der Stöchiometrie AB_2 ergeben sich beispielsweise zwei mögliche Kolorierungen, wie sie in Abbildung 2-1a gezeigt sind.^[17] Ebenfalls zwei verschiedene Kolorierungen treten bei einem quadratischen Molekül der Stöchiometrie A_2B_2 (Abbildung 2-1b) auf, wobei sowohl für AB_2 (in a) als auch für A_2B_2 (in b) jeweils eine Kolorierung mit homoatomaren Bindungen (B-B bzw. A-A und B-B) und eine Kolorierung ohne homoatomare Bindungen zu finden ist. Für einen ausgedehnten Festkörper der Stöchiometrie AB zeigt sich hingegen eine unendliche Anzahl an unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten, die sogar durch zusätzliche Unordnung in den Kristallstrukturen noch weiter verkompliziert werden.^[17,18] Besitzt die Einheitszelle allerdings eine definierte Größe, so ist nur eine begrenzte Anzahl an Kolorierungen möglich.^[17] Dieser Fall lässt sich am Beispiel einer kubisch-innenzentrierten (*bcc*: *body-centered cubic*) Einheitszelle veranschaulichen (Abbildung 2-1c).^[18] Eine mögliche Kolorierung dieser *bcc*-Einheitszelle mit einer Verbindung AB stellt die Zuordnung der Eckatome der Würfel zur Atomsorte A und die Atome im Zentrum der Würfel zur Atomsorte B dar. Bei dieser Kolorierung wird keine Innenzentrierung der Einheitszelle beobachtet und es entsteht der Cäsiumchlorid-Strukturtyp (kubisch primitiv; Raumgruppe $Pm-3m$).^[18,81] Die Atompositionen der *bcc*-Einheitszelle können mit der Verbindung AB auch wie in der mittleren Darstellung in Abbildung 2-1c koloriert werden. Eine solche Kolorierung wird für eine Modifikation von CuTi (Raumgruppe $P4/nmm$)^[82] beobachtet, wobei es zur Änderung des Kristallsystems von kubisch nach tetragonal kommt und keine Zentrierung vorliegt.^[18] Die Kolorierungen in diesen beiden Beispielen sind abhängig von der Valenzelektronenzahl (VEC: *valence electron count*; siehe Gl. (1) in Kap. 2.1).^[18] Zusätzlich

können die Atompositionen im *bcc*-Strukturgerüst alternierend mit A und B koloriert werden (Abbildung 2-1c, rechts), wodurch eine Anordnung zustande kommt, wie sie auch im NaTi-Strukturtyp (kubisch-flächenzentriert; Raumgruppe $Fd-3m$)^[83] zu finden ist. Der NaTi-Strukturtyp ist allerdings auf binäre Verbindungen der Pre- und Post-Übergangsmetalle beschränkt.^[18]

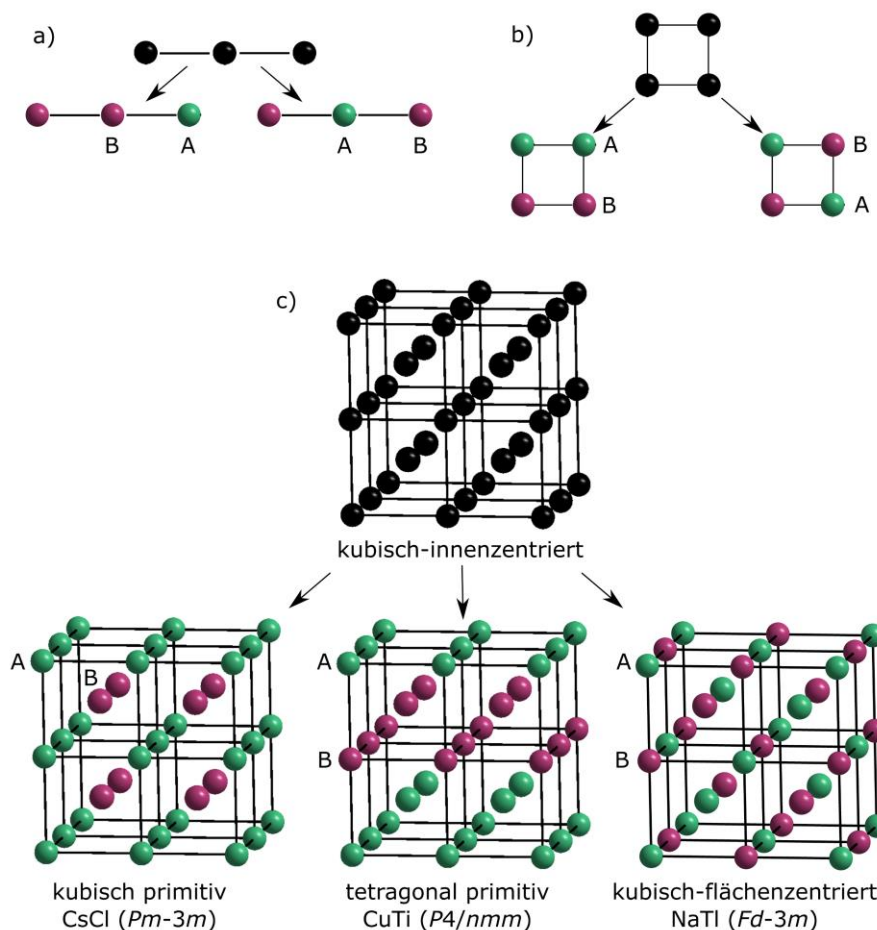


Abbildung 2-1: Veranschaulichung der Kolorierungen eines dreiatomigen Moleküls (a), eines quadratischen Moleküls (b) und eines kubisch-innenzentrierten (*bcc*-) Strukturgerüsts (c) mit den respektiven Stöchiometrien AB₂, A₂B₂ und AB, adaptiert von Burdett *et al.*^[17] und G. J. Miller.^[18] Die Atome der Strukturgerüste ohne Kolorierung sind in schwarz, die Atome A und B in grün bzw. lila dargestellt. Bei den Kolorierungen der *bcc*-Strukturgerüste in (c) verändern sich die Zentrierungen in der Einheitszelle und die sich daraus ergebenden Strukturmodelltypen sind mit den Raumgruppen (in Klammern) angegeben.

Die Kolorierung eines Strukturgerüsts ist also eng mit dem Strukturmodell und der Zusammensetzung einer intermetallischen Verbindung verbunden. Es ist allgemein schwierig diese Zusammenhänge zu trennen und systematisch zu untersuchen.^[18] Somit ergeben sich die Fragen: Welche Kolorierungen können innerhalb eines vorgegebenen Strukturmodells vorliegen und welche Kolorierung wird experimentell realisiert? Ist die Unterscheidung der beiden Atomsorten A und B experimentell schwierig, wie

es bei Röntgenbeugungsexperimenten mit Bor und Kohlenstoff in niederdimensionalen Metallborocarbiden der Fall ist, so liegt ein sogenanntes *Coloring Problem* vor,^[17] das wie folgt definiert wird: „Was ist die energetisch beste Möglichkeit zwei verschiedene Atomsorten oder Atomgruppen mit einer festen Stöchiometrie in einem molekularen oder ausgedehnten Netzwerk zu verteilen?“.^[16]

Die Unterscheidung der Bor- und Kohlenstoffatome im Strukturgerüst der Metallborocarbide ist mit Standard-Röntgenbeugungsmethoden aufgrund des geringen Unterschieds der Streukraft beider Elemente nur schwer durchzuführen. Die Beschreibung der tatsächlichen Kristallstruktur der Borocarbide wird in der Literatur intensiv diskutiert,^[16,21–26,28,29,84–90] da experimentelle Messmethoden nicht zwangsläufig eindeutige Ergebnisse liefern. Im Fall der supraleitenden Phase YNi_2B_2C (supraleitende Übergangstemperatur $T_c = 15,6$ K)^[3] wurde beispielsweise auf der Basis von Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien das Vorhandensein von [B/C]-Fehlstellen als Grund für die Ausbildung von nicht-supraleitenden Bereichen in den kristallinen Domänen vorgeschlagen.^[91] Diese Hypothese wird durch Positron-Annihilations-Spektroskopiestudien^[92] unterstützt, allerdings identifizieren *time-of-flight*-Pulver-Neutronendiffraktionsstudien^[93] das Vorhandensein einer [B/C]-Unordnung. Zur Lösung dieser Debatten, werden zusätzliche experimentelle Methoden wie hochaufgelöste Röntgen- und Elektronenbeugungsstudien in Kombination mit *ab-initio*-Methoden^[23] vorgeschlagen. Durch hochaufgelöste Röntgenbeugungsstudien konnte vor kurzem nicht nur die Schalenstruktur der Atome sondern auch kleinste Details wie die Kernkontraktion/-expansion der Elektronendichte der Atome aufgelöst werden.^[94] Es sollte somit möglich sein, nicht nur das *Coloring Problem* in Borocarbiden zu lösen, sondern gleichzeitig auch die lokale Elektronendichteverteilung, $\rho(\mathbf{r})$, mit hochaufgelösten Röntgenbeugungsdaten und der Aufstellung eines Multipolmodells zu erhalten. Dadurch soll eine einheitliche Beschreibung der tatsächlichen Kristallstruktur und der physikalischen Eigenschaften in Borocarbiden erhalten werden, was als „eines der anspruchsvollsten Probleme in der Materialwissenschaft“^[95] gilt.

Die Kolorierung der Bor- und Kohlenstoffatompositionen in den Kristallstrukturen der ternären Metallborocarbide $R_xB_yC_z$ ($R = \text{Sc, Y, Lanthanoid, Actinoid}$) ist bereits seit vielen Jahren eine viel diskutierte Fragestellung in der Literatur.^[16,21–26,28,29,84–90] Ein besonderes Interesse für diese Verbindungsklasse wird durch eine Vielzahl an unterschiedlichen Kristallstrukturen hervorgerufen, die im folgenden Kapitel 2.1 genauer diskutiert werden.

2.1 Die Verbindungsklasse $R_xB_yC_z$

Die Verbindungsklasse $R_xB_yC_z$ ($R = \text{Sc, Y, Lanthanoid, Actinoid}$) umfasst 38 unterschiedliche Kristallstrukturen und etwa 140 verschiedene Verbindungen wurden bisher synthetisiert.^[2] Die Valenzelektronenzahl (VEC) kann einen Hinweis auf die strukturelle Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome in $R_xB_yC_z$ liefern. Es wird von ionischen Bindungen zwischen den vollständig oxidierten Metallkationen

(R^{3+} oder R^{4+}) und dem anionischen Nichtmetallgerüst (B/C) ausgegangen. Somit wird für eine ternäre Verbindung mit der Stöchiometrie $R_xB_yC_z$ ein durchschnittlicher VEC-Wert pro B/C-Atom definiert als

$$VEC = \frac{nx + 3y + 4z}{y + z}, \quad (1)$$

wobei n die Oxidationszahl des Metallkations R ist.^[8]

Für VEC-Werte unterhalb von 5 bilden die B- und C-Atome unendliche, planare zweidimensionale (2D) Netzwerke, in denen das R -Atom zwischen den Nichtmetallschichten sitzt. Beispiele für solche 2D [B/C]-Netzwerke sind RB_2C , RB_2C_2 oder $R_2B_3C_2$ (Tabelle 2-1). Mit einem VEC-Wert von ca. 5 verringert sich die Anzahl der Bor- und Kohlenstoffbindungen und es bilden sich unendliche eindimensionale (1D) zick-zack Ketten, die von Metallatomen eingeschlossen sind (z.B. YBC ^[96], VEC = 5, Tabelle 2-1). Endliche, lineare [B/C]-Ketten innerhalb der Metallatomanordnung sind für VEC > 5 zu finden (z.B. Sc_2BC_2 ^[97], VEC = 5,67; Tabelle 2-1).

Das VEC-Konzept ist allerdings nur als Approximation zu verstehen und führt nicht zwingend zu einer korrekten Beschreibung der realen elektronischen Struktur eines Metallborocarbids, wie an Hand von $Th_3B_2C_3$ (VEC = 5,40) zu beobachten ist, bei dem sich keine endlich langen sondern unendliche, verzweigte 1D zick-zack Ketten bilden.^[98] Ein weiteres Beispiel ist $ScB_{13}C$ mit einem VEC-Wert von 3,29, bei dem eine 1D-Struktur aus B_{12} -Ikosaedern beobachtet wird (Defekt- $MgAlB_{14}$ -Struktur).^[99] Auch die Existenz von Verbindungen mit identischen Zusammensetzungen und unterschiedlichen [B/C]-Anordnungen (RB_2C -Verbindungen, Tabelle 2-1) wie auch die Koexistenz von verschiedenen Dimensionalitäten (z.B. $Gd_4G_3C_4$ mit VEC = 5,3: 1D- und molekulare Anordnung der B- und C-Atome)^[100] zeigt, dass der VEC-Ansatz lediglich qualitativen Charakter besitzt und nicht ausreichend für das Verständnis der elektronischen Struktur in diesen Verbindungen ist.^[2] Ein weiterer Parameter, der die Dimensionalität des Bor-Kohlenstoff-Netzwerks in $R_xB_yC_z$ -Verbindungen beeinflusst, ist die Größe der R -Atome sowie die Bindungen zwischen den Nichtmetallatomen.^[2]

| VEC | B/C-Anordnung | Stöchiometrie | $R =$ | Strukturtyp |
|-------------------------------|-----------------------------|----------------------|---|-----------------------|
| Zweidimensionale Netzwerke | | | | |
| 4,25 | $[B_2C_2]/[B_4C_4]$ | RB_2C_2 | Y, La – Lu ^[11,14] | LaB_2C_2 |
| 4,25 | $[B_2C_3]/[B_4C_3]$ | RB_2C_2 | Sc ^[10] | ScB_2C_2 |
| 4,33 | $[B_2C_2]/[B_5C_2]$ | RB_2C | Sc, Y, Tb – Lu ^[27,96] | YB_2C |
| 4,33 | $[B_6]/[B_6C_3]$ | RB_2C | Ce, U, ^[a] Th, Np, Pu ^[101] | ThB_2C |
| 4,33 | $[B_6C_2]$ | RB_2C | U ^{[b][102]} | UB_2C |
| 4,60 | $[B_8C_4]$ | $R_2B_3C_2$ | Gd ^[103] | $Gd_2B_3C_2$ |
| Unendliche, verzweigte Ketten | | | | |
| 5,00 | $[B_2C_2]$ | RBC | Y, Dy, Ho, Er ^[96] | YBC |
| 5,00 | $[B_2C_2]$ | RBC | Th ^[104] | $ThBC$ |
| 5,00 | $[B_2C_2]$ | RBC | U, Np, Pu ^[105] | UBC |
| 5,11 | $[B_2C_2]$ | $RB_{0,78}C_{1,22}$ | U ^[106] | $UB_{0,78}C_{1,22}$ |
| 5,40 | $[C]/[B_2C_2]$ | $R_3B_2C_3$ | Th ^[98] | $Th_3B_2C_3$ |
| Endliche, lineare Ketten | | | | |
| 4,94 | $[B_4C_7][B_5C_6]$ | $R_{15}B_{14}C_{19}$ | La ^[107] | $La_{15}B_{14}C_{19}$ |
| 5,00 | $[B_5C_8][B_4C_4]$ | $R_{10}B_9C_{12}$ | La, Ce, Nd ^[108] | $Ce_{10}B_9C_{12}$ |
| 5,22 | $[B_4C_4][B_3C_3][BC_2][C]$ | $R_5B_4C_5$ | Ce ^[109] | $Ce_5B_4C_5$ |
| 5,63 | $[BC_2][C_2]$ | $R_5B_2C_6$ | Y – Sm, Gd – Tm ^[110,111] | $Ce_5B_2C_6$ |
| 5,67 | $[BC_2]$ | R_2BC_2 | Sc ^[112] | Sc_2BC_2 |
| 5,86 | $[BC_2][C]$ | $R_5B_2C_5$ | Y, Ce – Tm ^[113] | $Gd_5B_2C_5$ |

Tabelle 2-1: Übersicht über die durchschnittliche Valenzelektronenzahl pro Hauptgruppenatom (VEC), [B/C]-Anordnung, Stöchiometrie, Strukturtyp und Elemente R , die im jeweiligen Strukturtyp kristallisieren. [a] Hochtemperatur- bzw. [b] Tieftemperaturmodifikation von UB_2C .^[101,102] Adaptierte Tabelle von Bauer *et al.*,^[9] eine erweiterte Übersicht ist bei Babizhetskyy *et al.*^[2] zu finden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich detailliert mit den Strukturmodellen der niederdimensionalen Metallborocarbide der Zusammensetzung RB_2C_2 (R = Erdalkalimetall, Sc, Y, Lanthanoid), die sich durch diverse magnetische Ordnungen,^[2,28–32] halbleitendes Verhalten (CaB_2C_2 ^[13,114]) sowie Supraleitung bei niedrigen Temperaturen ($T_c(YB_2C_2) = 1\text{ K}$ ^[34] bzw. $T_c(LuB_2C_2) = 2,4\text{ K}$ ^[33]) auszeichnen. Die RB_2C_2 -Verbindungen lassen sich durch einen VEC-Wert von 4 (R^{2+} : Erdalkalimetall) bzw. 4,25 (R^{3+} : Sc, Y, Lanthanoid) charakterisieren und die Nichtmetalle bilden 2D graphenartige Schichten. Zwischen den $[B_2C_2]$ -Schichten befinden sich die R -Atome, deren Größe die Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome innerhalb der 2D Netzwerke beeinflusst.^[23]

Die Verbindung BeB_2C_2 kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe $Pmmn$; $a = 6,13425(5)\text{ Å}$, $b = 5,42201(26)\text{ Å}$, $c = 4,69278(24)\text{ Å}$)^[15] mit jeweils drei symmetrieäquivalenten

Bor- und Kohlenstoffatomen, die planare, verzerrte Hexagone ausbilden (Abbildung 2-2a). Die [B/C]-Schichten sind gegeneinander verschoben. Somit ergibt sich eine formale 7-fache Koordination der Be-Atome mit den [B/C]-Hexagonen einer Schichten und einem Kohlenstoffatom der zweiten Schicht (siehe Abbildung 2-2b). Auch MgB_2C_2 kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe $Cmca$; $a = 10,922(2) \text{ \AA}$, $b = 9,461(2) \text{ \AA}$, $c = 7,459(1) \text{ \AA}$).^[12] Die Magnesiumatome befinden sich leicht verzerrt in jeder zweiten hexagonal-prismatischen Lücke zwischen den [B/C]-Schichten (Abbildung 2-2c). Somit ist Mg formal 12-fach zwischen den gewellten Schichten koordiniert (Abbildung 2-2d).

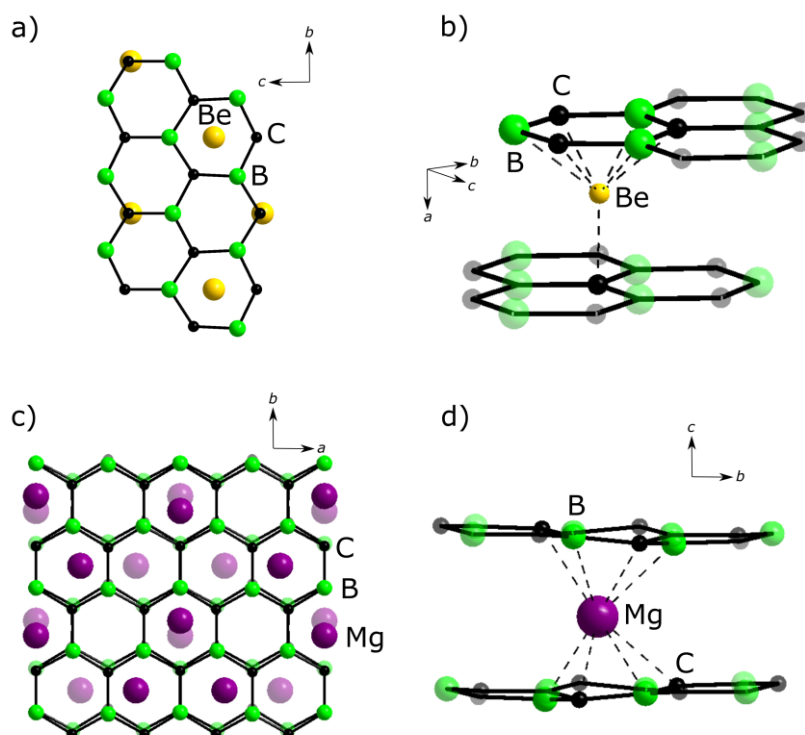


Abbildung 2-2: Ausschnitte aus den Strukturmodellen von (a,b) BeB_2C_2 ^[15] und (c,d) MgB_2C_2 .^[12] Die Beryllium- und Magnesiumatome sind in gelb bzw. violett und die Bor- und Kohlenstoffatome in grün bzw. schwarz dargestellt. Die gestrichelten Linien heben die Koordinationen der Be- (b) und der Mg-Atome (d) zwischen den [B/C]-Schichten in den jeweiligen Strukturmodellen hervor.

Bei den RB_2C_2 -Verbindungen mit $R = Y, La - Lu$ kommt es zur Ausbildung von planaren, leicht verzerrten 8- und 4-Ringen, die jeweils aus der gleichen Anzahl an Bor- und Kohlenstoffatomen aufgebaut sind (Abbildung 2-3a). Die Verbindungen kristallisieren in einem tetragonalen Kristallsystem (Raumgruppe $P4/mbm$; z.B. LaB_2C_2 mit $a = 5,4020(3) \text{ \AA}$, $c = 3,9587(2) \text{ \AA}$) und die R -Atome befinden sich in den oktaonal-prismatischen Lücken zwischen den [B/C]-Schichten (formal 16-fach koordiniert; Ab-

bildung 2-3b).^[11,14] Das Strukturmodell von CaB_2C_2 ist vergleichbar zur LaB_2C_2 -Struktur, wobei allerdings keine Verzerrung der Bor-Kohlenstoff-Ringe auftritt und eine tetragonale Einheitszelle (Raumgruppe $I4/mcm$; $a = 5,3733(1) \text{ \AA}$, $c = 7,4155(2) \text{ \AA}$) beobachtet wird.^[13]

Bei der Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome in den ternären Metallborocarbiden RB_2C_2 ($R = \text{Ca}$, Lanthanoid) ist zum einen die Bildung von homoatomaren Bindungen zwischen den 4-Ringen (B-B und C-C) möglich,^[96] zum anderen eine alternierende Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome, bei der es zu keinerlei Bindungen zwischen Atomen der gleichen Atomsorte kommt (Abbildung 2-3a).^[16] In der Tat zeigen diverse theoretische Rechnungen, dass die Kolorierung, wie sie in Abbildung 2-3a gezeigt ist, energetisch um ca. 2 eV bevorzugt wird.^[16] Die Kolorierung der [B/C]-Ringe in diesen Metallborocarbidgephases mit kondensierten Tetragonen und Oktagonen wurde auch experimentell bereits intensiv mittels Pulver- und Einkristall-Röntgendiffraktion,^[13,80] Pulver-Neutronendiffraktion,^[14,32,87–89] Röntgen-Nahkanten-Absorptions-^[20,21] und Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien^[22] sowie DFT-Rechnungen^[16,23] untersucht. Ein historischer Überblick bis 1980 ist bei Bauer und Bars^[11] sowie bis 2014 bei Reckeweg und DiSalvo^[80] zu finden. Es konnte schließlich, wie bereits von Burdett *et al.*^[16] vorgeschlagen wurde, gezeigt werden, dass die [B/C]-Schichten sich vollständig alternierend aus Bor- und Kohlenstoffatomen zusammensetzen. Somit kommt es zu keinerlei homoatomaren chemischen Bindungen (weder B-B noch C-C) innerhalb der RB_2C_2 -Phasen mit $R = \text{Ca}$, Lanthanoid.

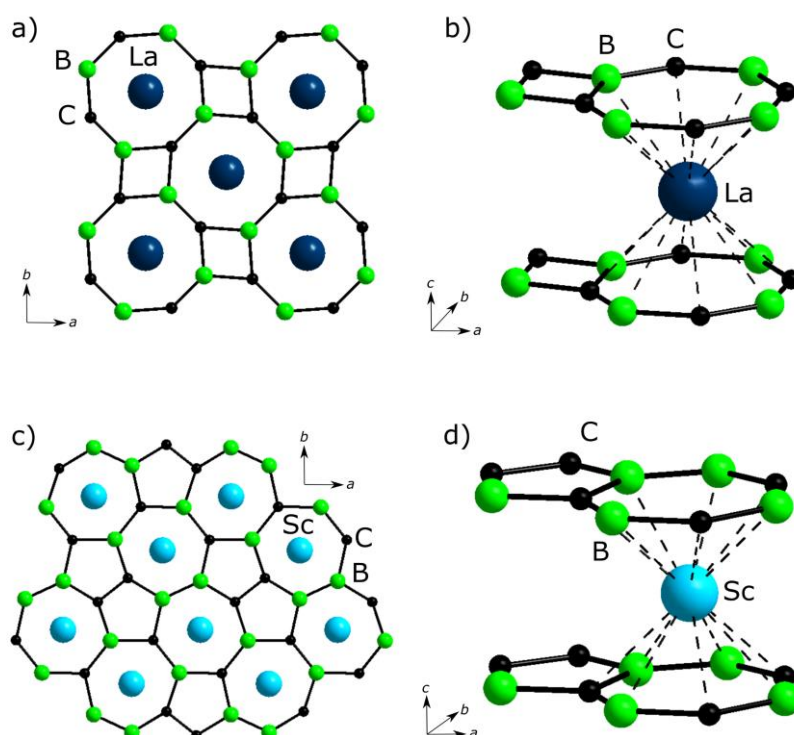


Abbildung 2-3: Ausschnitte aus den Strukturmodellen von (a,b) LaB_2C_2 ^[11,14] und (c,d) ScB_2C_2 .^[10] Die Lanthan- und Scandiumatome sind in dunkelblau bzw. blau und die Bor- und Kohlenstoffatome in grün bzw. schwarz dargestellt. Die gestrichelten schwarzen Linien heben die Koordinationen der La- (b) und der Sc-Atome (d) zwischen den $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten in den jeweiligen Strukturmodellen hervor.

Im Strukturmodell von ScB_2C_2 (orthorhombisch; Raumgruppe $Pbam$; $a = 5,175(5) \text{ \AA}$, $b = 10,075(7) \text{ \AA}$, $c = 3,440(5) \text{ \AA}$)^[10] sind planare [B/C]-Schichten aus verzerrten 7- und 5-Ringen zu beobachten (Abbildung 2-3c). Die Verzerrung der Ringe ergibt sich aus einfachen geometrischen Gesichtspunkten, da eine lückenlose Anordnung von symmetrischen Pentagonen und Heptagonen nicht möglich ist.^[10] Die Scandiumatome befinden sich in den heptagonal-prismatischen Lücken zwischen den [B/C]-Schichten (formale 14-fache Koordination; Abbildung 2-3d), wogegen die pentagonal-prismatischen Lücken nicht besetzt sind.^[10] Im Vergleich zu den RB_2C_2 -Phasen mit $R = \text{Y, La} - \text{Lu}$ besitzt ScB_2C_2 als einzige Verbindung dieses Strukturmodell. Dieses Alleinstellungsmerkmal einer Scandiumphase wird auch bei binären R -Boriden und -Carbiden beobachtet und auf den kleinsten Ionenradius von Scandium ($0,89 \text{ \AA}$)^[115] im Vergleich zu den anderen Lanthanoiden ($1,00 - 1,17 \text{ \AA}$)^[115] zurückgeführt.^[2]

Die Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome im Strukturmodell von ScB_2C_2 , wie sie in Abbildung 2-3c gezeigt ist, basiert auf experimentellen Einkristall-Röntgenbeugungsstudien von Smith *et al.*^[10] aus dem Jahr 1965. Theoretische Überlegungen zum *Coloring Problem* in ScB_2C_2 beschreibt Lassoued *et al.*^[26] durch DFT-Rechnungen. Eine Übersicht der in Ref. [26] betrachteten Kolorierungen (**I** – **VI**) in ScB_2C_2 ist in Abbildung 2-4 gezeigt. Coloring **I** beruht auf dem experimentellen Strukturmodell von Smith *et al.*,^[10] in der 4 B- und 3 C-Atome die Heptagone bilden und die Pentagone von 2 B- und 3 C-Atomen aufgebaut sind. Die Anzahl der homoatomaren Bindungen (B-B, C-C) ist dabei minimal und es kommt teilweise zur Bildung von B-B Bindungen zwischen den 7-Ringen bzw. zur Bildung von C-C Bindungen zwischen den 5-Ringen. In coloring **II** kommt es zur Ausbildung von Kohlenstoff zick-zack und U-förmigen Bor-Ketten, die an Polyacetylen erinnern und coloring **III** zeigt $[\text{B}_4]$ - bzw. $[\text{C}_4]$ -Einheiten, vergleichbar mit *trans*-Butadien. Die Kolorierungen **IV**, **V** und **VI** sind die jeweiligen Gegenstücke zu **I**, **II** und **III**, bei denen die Bor- und Kohlenstoffatome jeweils vertauscht sind. Die Analyse der verschiedenen Kolorierungen^[26] zeigt, dass die bereits von Smith *et al.*^[10] beschriebene [B/C]-Anordnung (Abbildung 2-4, coloring **I**) die energetisch günstigste Anordnung ist. Es folgen coloring **III** (Energieunterschied zu coloring **I**: $\Delta E = 0,39 \text{ eV}$), **IV** ($\Delta E = 0,58 \text{ eV}$), **II** ($\Delta E = 0,77 \text{ eV}$), **VI** ($\Delta E = 1,35 \text{ eV}$) und **V** ($\Delta E = 1,83 \text{ eV}$).^[26]

Ein Vergleich der optimierten Zellparameter ($a = 5,268 \text{ \AA}$, $b = 10,162 \text{ \AA}$, $c = 3,495 \text{ \AA}$) und des Zellvolumens ($V = 187,16 \text{ \AA}^3$)^[26] mit den experimentellen Daten ($a = 5,175(5) \text{ \AA}$, $b = 10,075(7) \text{ \AA}$, $c = 3,440(5) \text{ \AA}$, $V = 179,4(3) \text{ \AA}^3$)^[10] zeigt allerdings eine relativ große Abweichung. Aufbauend auf diesen Diskrepanzen der Literaturdaten wird das *Coloring Problem* der $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten des ScB_2C_2 -Strukturmodells im folgenden Kapitel 2.2 mit experimentellen Einkristall-Röntgenbeugungsstudien und Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien untersucht.

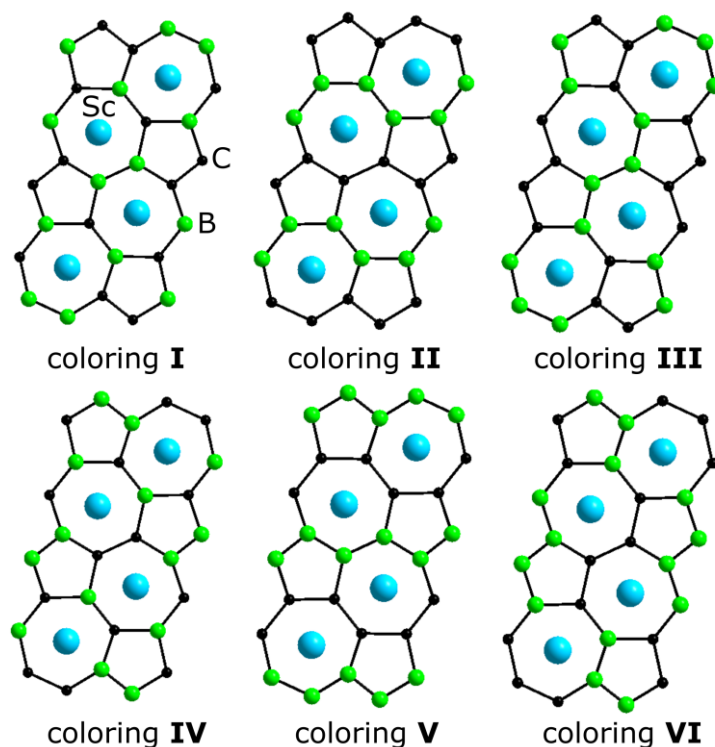


Abbildung 2-4: Kugel-Stab-Modelle der möglichen Kolorierungen der [B/C]-Schichten in ScB_2C_2 (Projektion senkrecht zu den [B/C]-Schichten). Die Scandiumatome befinden sich in den heptagonal-prismatischen Lücken zwischen den Schichten (blau). Die Boratome (grün) sind als große Kugeln und die Kohlenstoffatome (schwarz) als kleine Kugeln innerhalb der Schichten dargestellt. Die Nummerierung und die Abbildungen der Kolorierungen wurden von Lassoued *et al.*^[25,26] adaptiert.

2.2 Das Coloring Problem in ScB_2C_2

In diesem Kapitel wird das *Coloring Problem* innerhalb der $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten in ScB_2C_2 durch hochauflösende Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien untersucht. Da die Darstellung von qualitativ hochwertigen Einkristallen von ScB_2C_2 eine große Herausforderung darstellt, wurden mehrere ScB_2C_2 -Probenansätze (Proben **1** – **10**; Tabelle 2-2 und Kap. 4.1.2) im elektrischen Lichtbogenofen aus den Reinelementen (Sc, B, C, ^{13}C) synthetisiert. Mit Ausnahme von Probe **1** und **2** (Vergleichsprobe aus der Literatur),^[10] bei denen die Elemente in Pulverform verwendet und vor der Synthese zu Pellets gepresst wurden, lagen die Elemente als Stücke vor. Für die mit ^{13}C -angereicherten Proben (Probe **9** und **10**) wurden vor der Lichtbogenofensynthese ^{13}C -Pellets mittels *spark plasma sintering* (SPS) aus ^{13}C -Pulver gesintert (für Details siehe Kap. 4.1.1).^[116] Für Probe **1** und die Proben **4** – **9** wurden Sc:B:C-Stöchiometrien von 1:2:2 eingewogen, während für Probe **2**^[10] und **10** Bor-unterstöchiometrische sowie für Probe **3** Kohlenstoff-unterstöchiometrische Einwaagen gewählt wurden. Zusätzlich wurden Probe **1** und **2**^[10] bei hohen Temperatur in einer Tantalampulle bzw. in einem Graphittiegel ausgeheilt und die Proben **3**, **4**, **7** und **8** in einem Bleifluss (für Details siehe Kap. 4.2.2) getempert. Die Kristallite der

verschiedenen ScB_2C_2 -Probenansätze (Tabelle 2-2) wurden nach der Probensynthese bzw. nach den Temperaturbehandlungen mittels Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten charakterisiert.

| Probenbezeichnung | Stöchiometrie | Form | Temperaturbehandlung |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Probe 1 | ScB_2C_2 | Pulver | Ta-Ampulle; 900°C; 3d |
| Probe 2 ^[10] | $ScBC_2$ | Späne, Pulver | Graphittiegel; 2100°C |
| Probe 3 | $ScB_2C:Pb$ (1:3,83) | Stücke | Pb-Fluss; 1000°C; 48h |
| Probe 4 | $ScB_2C_2:Pb$ (1:9,33) | Stücke | Pb-Fluss; 1000°C; 48h |
| Probe 5 | ScB_2C_2 | Stücke | - |
| Probe 6 | ScB_2C_2 | Stücke | - |
| Probe 7 | $ScB_2C_2:Pb$ (1:3,80) | Stücke | Pb-Fluss; 1000°C; 24h |
| Probe 8 | $ScB_2C_2:Pb$ (1:3,82) | Stücke | Pb-Fluss; 1000°C; 48h |
| Probe 9 | $ScB_2^{13}C_2$ | Stücke, ^{13}C -Pellet | - |
| Probe 10 | $ScB_{1,9}^{13}C_{2,1}$ | Stücke, ^{13}C -Pellet | - |

Tabelle 2-2: Übersicht über die verschiedenen ScB_2C_2 -Probenansätze mit der entsprechenden Probenbezeichnung, eingewogenen Stöchiometrie, Form der Ausgangselemente und Temperaturbehandlung nach der Synthese im elektrischen Lichtbogenofen.

2.2.1 Röntgenbeugungsstudien an ScB_2C_2

Die Strukturverfeinerungen aller ScB_2C_2 -Einkristalldatensätze (Probe 1 – 10) bestätigen das von Smith *et al.*^[10] beschriebene Strukturmodell und die Verteilung der Bor- und Kohlenstoffatome innerhalb der $[B_2C_2]$ -Schichten, bei der die Anzahl der gleichatomaren Bindungen (B-B, C-C) minimiert wird (Abbildung 2-5a, b). Das Strukturmodell von ScB_2C_2 zeigt große strukturelle Ähnlichkeiten zum ternären Borid $ScNiB_4$ ($YCrB_4$ -Strukturtyp; Abbildung 2-5c, d).^[117] Beide Strukturen kristallisieren in der Raumgruppe $Pbam$ (orthorhombisches Kristallsystem) und die $[B_2C_2]$ -Schichten in ScB_2C_2 sind isotyp zu den $[B_4]$ -Schichten in $ScNiB_4$.^[117] Die Scandiumatome befinden sich in beiden Strukturmodellen in den heptagonal-prismatischen Lücken. Die pentagonal-prismatischen Lücken zwischen den Borschichten sind in $ScNiB_4$ von Nickel besetzt, während diese Lücken in ScB_2C_2 nicht besetzt sind. Der Austausch der Kohlenstoffatome durch Boratome im $[B_2C_2]$ -Netzwerk des ScB_2C_2 führt zu einer Verkleinerung des kristallographischen Zellparameters c von ca. 5% ($c(\text{Probe 1 – 10}) = 3,440(5) - 3,4669(1)$ Å in Tabelle 2-3; $c(ScNiB_4) = 3,272(1)$ Å),^[117] die durch die starken Ni-B Bindungen in $ScNiB_4$ hervorgerufen wird.^[117] Gleichzeitig kommt es zu einer Vergrößerung der Zellparameter a und b von etwa 9% im Vergleich von ScB_2C_2 (Probe 1 – 10: $a = 5,175(5) - 5,280(1)$ Å; $b = 10,075(7) - 10,211(2)$ Å in Tabelle 2-3) zu $ScNiB_4$ ($a = 5,787(2)$ Å; $b = 11,207(3)$ Å).^[117] Während sich beim Vergleich der einzelnen ScB_2C_2 -Probenansätze 1 – 10 eine gute Übereinstimmung zwischen den Zellparametern c zeigt, wird ein großer Bereich für die beiden Zellparameter a und b beobachtet. Beide Zellparameter sind

abhängig von den kovalenten Radien^[118] der Bor- ($0,88 \text{ \AA}$) und Kohlenstoffatome ($0,67 \text{ \AA}$ für sp^2 - bzw. $0,77 \text{ \AA}$ für sp^3 -hybridisierte C-Atome), wodurch kleinere Zellparameter auf einen größeren Kohlenstoffanteil ($y < 2$) im jeweiligen $\text{ScB}_y\text{C}_{4-y}$ -Einkristall hinweisen und eine Fehlbesetzung der Borpositionen B1 und/oder B2 angenommen werden kann.

Innerhalb der $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten in ScB_2C_2 zeigt sich für die verschiedenen Proben **1** – **10** ein C1-C1 Bindungsabstand zwischen $1,447(12) - 1,463(3) \text{ \AA}$ (Tabelle 2-3), der vergleichbar mit dem Bindungsabstand in Graphit ist ($1,42 \text{ \AA}$)^[119] und somit ein partieller Doppelbindungscharakter angenommen werden kann. Die verschiedenen B-C Bindungsabstände liegen bei den untersuchten ScB_2C_2 -Proben zwischen $1,518(9)$ und $1,644(2) \text{ \AA}$. Die homoatomare B1-B1 Bindung ist zwischen $1,518(9) - 1,672(3) \text{ \AA}$ lang und somit kürzer als der doppelte kovalente Radius von Bor ($1,76 \text{ \AA}$). Bei ScNiB_4 sind die B-B Abstände länger ($1,71 - 1,81 \text{ \AA}$)^[117] und entsprechen Einfachbindungen, wie es auch im Strukturmodell von α -Bor ($1,71 - 1,79 \text{ \AA}$)^[119] zu beobachten ist. Da die B1-B1 Bindung in ScB_2C_2 entlang der kristallographischen a -Achse orientiert ist, kann eine Mischbesetzung der B1-Atomposition mit einer Verkleinerung von a korreliert werden. Somit deuten die großen Unterschiede der B1-B1 Bindungslängen der ScB_2C_2 -Proben **1** – **10** auf einen großen Phasenbereich der Nichtmetallstöchiometrie hin.

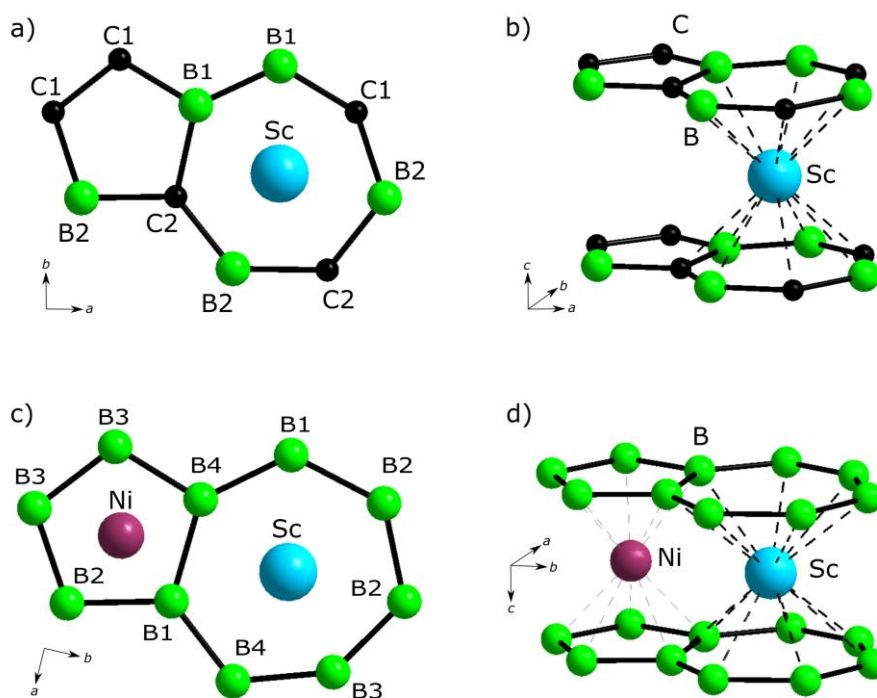


Abbildung 2-5: Vergleich der Kugel-Stab-Modelle von (a,b) ScB_2C_2 und (c,d) ScNiB_4 .^[117] Die Scandium- und Nickelatome sind in blau bzw. lila dargestellt, die Bor- und Kohlenstoffatome in grün bzw. in schwarz. Die gestrichelten Linien in (b) und (d) heben die formale Koordination der Sc- (in schwarz) und der Ni-Atome (in grau) mit den $[\text{B}_2\text{C}_2]$ - bzw. den $[\text{B}_4]$ -Schichten in den jeweiligen Strukturmodellen hervor.

| | Probe 1 | Probe 2 ^[10] | Probe 3 | Probe 4 | Probe 5 | Probe 6 | Probe 7 | Probe 8 | Probe 9 | Probe 10 |
|-------------------|-------------|-------------------------|------------|-------------|------------|-----------|-----------|------------|-------------|------------|
| B-Anteil y | 1,05 | 1,06 | 1,213 | 1,277 | 1,53 | 1,599 | 1,801 | 1,989 | 1,997 | 2,13 |
| VEC | 4,49 | 4,49 | 4,45 | 4,43 | 4,37 | 4,35 | 4,30 | 4,25 | 4,25 | 4,22 |
| Occ(B1) | 0,410(16) | 0,406(17)* | 0,41(2) | 0,54(3) | 0,70(3) | 0,69(5) | 0,92(4) | 0,91(3) | 0,86(2) | 0,83(3) |
| Occ(B2) | 0,641(13) | 0,651(13)* | 0,801(16) | 0,74(2) | 0,83(2) | 0,91(4) | 0,89(4) | 1 | 1 | 1 |
| Occ(C1) | 1 | 1* | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Occ(C2) | 1 | 1* | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,93(2) | 0,869(16) | 0,70(2) |
| a | 5,2038(2) | 5,175(5) | 5,2527(1) | 5,2568(2) | 5,2503(1) | 5,2472(9) | 5,280(1) | 5,2602(1) | 5,2531(2) | 5,2344(1) |
| b | 10,1166(3) | 10,075(7) | 10,1797(2) | 10,1819(4) | 10,1805(2) | 10,175(2) | 10,211(2) | 10,1923(2) | 10,1821(3) | 10,1629(2) |
| c | 3,4669(1) | 3,440(5) | 3,4471(1) | 3,4433(1) | 3,4467(1) | 3,4512(6) | 3,4423(6) | 3,4465(1) | 3,4477(1) | 3,45692(7) |
| V | 182,514(10) | 179,4(3) | 184,320(7) | 184,300(11) | 184,228(7) | 184,26(5) | 185,58(6) | 184,779(7) | 184,409(10) | 183,895(7) |
| C1-C1 | 1,4589(7) | 1,447(12) | 1,4547(10) | 1,4585(11) | 1,4597(15) | 1,463(3) | 1,461(2) | 1,4575(11) | 1,4594(4) | 1,4617(8) |
| C1-B1 | 1,5231(7) | 1,518(9) | 1,5402(10) | 1,5407(12) | 1,5380(15) | 1,538(3) | 1,546(2) | 1,5411(11) | 1,536(4) | 1,5321(8) |
| B1-B1 | 1,5992(7) | 1,589(14) | 1,6462(10) | 1,6549(12) | 1,6409(16) | 1,640(3) | 1,672(3) | 1,6544(11) | 1,666(5) | 1,6218(8) |
| B1-C2 | 1,5997(7) | 1,593(9) | 1,6109(11) | 1,6102(12) | 1,6111(16) | 1,610(4) | 1,616(3) | 1,6125(12) | 1,611(4) | 1,6071(9) |
| C2-B2 (1) | 1,5805(7) | 1,572(9) | 1,5868(10) | 1,5867(12) | 1,5870(16) | 1,588(3) | 1,589(3) | 1,5883(12) | 1,5776(13) | 1,5865(9) |
| C2-B2 (2) | 1,6242(7) | 1,611(9) | 1,6316(10) | 1,6325(12) | 1,6346(16) | 1,631(3) | 1,644(2) | 1,6339(12) | 1,6365(15) | 1,6302(9) |
| B2-C1 | 1,5440(7) | 1,543(9) | 1,5524(10) | 1,5509(12) | 1,5502(16) | 1,547(4) | 1,550(3) | 1,5534(12) | 1,5524(4) | 1,5516(9) |

Tabelle 2-3: Übersicht des Bor-Anteils y in $\text{ScB}_y\text{C}_{4-y}$, VEC-Wert (Valenzelektronenzahl), Bor- und Kohlenstoff-Besetzung (Occ: *occupation*), Zellparameter (Zellvolumen), B-B, B-C und C-C Bindungslängen innerhalb der $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten alle in Å (\AA^3) der in der vorliegenden Arbeit untersuchten ScB_2C_2 -Einkristalle (Probe 1 – 10). [*] Die Verfeinerungsdaten der Probe 2 basieren auf den von Smith *et al.* publizierten Strukturaktoren^[10] ohne Gewichtung, da die Bor/Kohlenstoff-Besetzungen in der Literatur nicht verfeinert und somit keine Standardabweichungen publiziert wurden.

Da sowohl der große Bereich der Zellparameter a und b ($a = 5,175(5) - 5,280(1) \text{ \AA}$; $b = 10,075(7) - 10,211(2) \text{ \AA}$) sowie des B1-B1 Bindungsabstands ($1,518(9) - 1,672(3) \text{ \AA}$) auf eine Bor-Unterbesetzung in den untersuchten ScB_2C_2 -Proben **1** – **10** hinweisen, wurden auf allen kristallographischen Bor- und Kohlenstofflagen Mischbesetzungen der Form B_{1-x}C_x bzw. C_{1-y}B_y bei gleichzeitig fixierten Positionsparametern verfeinert. Die atomaren Auslenkungsfaktoren (ADPs) der gemischten Atompaare wurden auf den gleichen Werten festgehalten. Die Summe der Besetzungsfaktoren wurde auf 1 fixiert und nicht verfeinert. Hierbei zeigt sich für alle ScB_2C_2 -Proben eine Fehlbesetzung der Atomlage B1 (Tabelle 2-3), während die Atomlage C1 vollständig mit Kohlenstoff besetzt ist. Für die Proben **1** – **7** wird zusätzlich eine Fehlbesetzung der B2-Atomlage beobachtet und C2 ist nicht fehlbesetzt, wobei die B1- im Vergleich zur B2-Position, mit Ausnahme von Probe **7**, stärker mit Kohlenstoff besetzt ist. Somit sind beispielsweise die Verfeinerungen für den Datensatz der Probe **3** im Einklang mit einer Kombination aus den folgenden drei Kolorierungsmodellen: ca. 41% coloring **I** (von Smith *et al.*^[10] beschriebene Nicht-metallanordnung; siehe Abbildung 2-4), 36% reine Kohlenstoffnetzwerke und 23% „ ScBC_3 “ (vergleichbar mit coloring **III**, wobei lediglich die B2-Atompositionen von Boratomen besetzt sind; Abbildung 2-4 in Kap. 2.1). Das „ ScBC_3 “-Kolorierungsmodell ist in Abbildung 2-6a gezeigt und es werden Schichten aus 2,3-Dimethylbutan-artigen Kohlenstoffketten entlang der kristallographischen a -Achse beobachtet, die durch Boratome (entlang b) verbunden sind. Für Probe **7** lässt sich basierend auf dem Verfeinerungsmodell eine Kolorierung aus C_3 zick-zack Ketten entlang der kristallographischen b -Achse ableiten, die von Boratomen umschlossen sind (Abbildung 2-6b).

Das Fehlbesetzungsmuster (B1 und B2 fehlbesetzt; C1 und C2 nicht fehlbesetzt) der Proben **1** – **7** ändert sich für Probe **8** – **10**, wobei die Atomlage B2 vollständig mit Bor besetzt ist und die C2-Atomlage eine Fehlbesetzung aufweist. In direkter Umgebung zur idealen „ ScB_2C_2 “-Stöchiometrie (Probe **8** und **9**) wird beobachtet, dass die beiden mischbesetzten Atompositionen (B1 und C2) fast identisch sind und somit zu einer Kombination aus den beiden Kolorierungen **I** (Majoritätsphase) und **II** (Minoritätsphase) führen: z.B. für Probe **9** ca. 87% coloring **I** und 13% coloring **II**. Bei einem höheren Bor-Anteil $y = 2,13$ (Probe **10**) ist die C2-Position weniger mit Kohlenstoff besetzt als die B1-Position mit Bor und es ergibt sich neben coloring **I** (ca. 70%) und coloring **II** (ca. 17%) noch ein zusätzliches Kolorierungsmodell (ca. 13%) mit isolierten C_2 -Hanteln zwischen den Pentagonen in einem Bornetzwerk (Abbildung 2-6c). Die in Abbildung 2-6 gezeigten Kolorierungen basieren auf den Verfeinerungen der Einkristall-Röntgenbeugungsdaten der entsprechenden Probenansätze und wurden bisher noch nicht durch andere Charakterisierungsmethoden, beispielsweise Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien, untersucht.

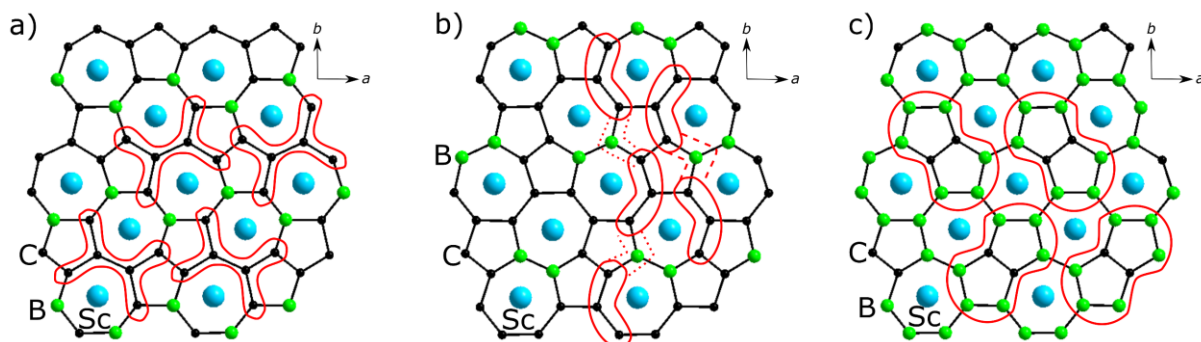


Abbildung 2-6: Weitere Kolorierungsmodelle der $[B_2C_2]$ -Schichten in ScB_2C_2 , die sich aus den Verfeinerungen der experimentellen Einkristalldiffraktionsstudien als Minoritätsphasen ergeben. Die Sc-, B- und C-Atome sind in blau, grün und schwarz dargestellt. In (a) sind 2,3-Dimethylbutan-artige Kohlenstoffketten entlang der a -Achse, in (b) C_3 zick-zack Ketten entlang der b -Achse und in (c) isolierte C_2 -Hanteln zwischen den Pentagonen zu erkennen. Die Strukturmodule sind in den einzelnen Darstellungen in rot markiert. Die Verbrückung der C_3 -Ketten in (b) über die Boratome wird durch gestrichelte bzw. gepunktete rote Linien gezeigt. Die ideale „ ScB_2C_2 “-Stöchiometrie wird im Unterschied zu coloring I und II (Abbildung 2-4a,b) für keinen Fall erfüllt.

Die Fehlbesetzung der verschiedenen Bor- und Kohlenstoffatomlagen führt zu einem breiten Stöchiometriebereich von ScB_yC_{4-y} mit $y = 1,05 - 2,13$. Eine Bor-Unterstöchiometrie ($y < 2$) tritt bevorzugt auf (Probe 1 – 9), während eine Kohlenstoff-Unterstöchiometrie lediglich für Probe 10 beobachtet wird ($y = 2,13$). Zusätzlich wurden verschiedene Einkristalle der Probe 9 mittels Einkristall-Röntgenbeugungsstudien analysiert, um Informationen über die Homogenität innerhalb des Probenansatzes zu gewinnen. Bei den Analysen wurden stets die Fehlbesetzungen auf den gleichen Atompositionen (B1, C2) und die gleiche Zusammensetzung ($ScB_{1,98}C_{2,02}$) beobachtet, wie es für den hier diskutierten Einkristall der Fall ist (Tabelle 2-3).

Ein sehr niedriger Boranteil zeigt sich für Probe 1 ($ScB_{1,05}C_{2,95}$) und 2 ($ScB_{1,06}C_{2,94}$; B- und C-Besetzungen wurden in Ref. [10] nicht verfeinert), die auch die kürzesten Zellparameter a , b und das kleinste Zellvolumen V im Vergleich zu den ScB_2C_2 -Proben 3 – 10 aufweisen. Die Proben 1 und 2 stellen somit eine Untergrenze der ScB_yC_{4-y} -Stöchiometrie dar. Durch den geringen Boranteil in diesen beiden Proben lassen sich auch die Abweichungen der theoretischen ($a = 5,268 \text{ \AA}$; $b = 10,162 \text{ \AA}$)^[26] und der experimentellen Zellparameter a und b ($a = 5,175(5) \text{ \AA}$; $b = 10,075(7) \text{ \AA}$)^[10] erklären, da für stöchiometrische Zusammensetzungen (Probe 9: $a = 5,2531(2) \text{ \AA}$; $b = 10,1821(3) \text{ \AA}$) gute Übereinstimmungen mit der Theorie beobachtet werden. Der Zellparameter c , der den Schichtabstand zwischen den $[B_2C_2]$ -Schichten in ScB_2C_2 angibt, liegt für alle in der vorliegenden Arbeit analysierten Proben im Mittel bei einem Wert von $3,4489(6) \text{ \AA}$ und zeigt somit so gut wie keine Veränderung in Abhängigkeit des Boranteils. Durch diese Beobachtung wird somit bestätigt, dass der Schichtabstand in solchen zweidimensionalen RB_2C_2 -Verbindungen vor allem durch die Größe der Metallatome R bestimmt wird.^[2] Ein ähnlicher Zusammenhang der B- und C-Zusammensetzung auf die Zellparameter wurde bereits von

Bauer^[27] bei Substitutionsreihen der Bor- und Kohlenstoffatome in den strukturverwandten RB₂C-Verbindungen berichtet, bei denen sich [B₅C₂]-Heptagone und [B₂C₂]-Tetragone bilden (*R*-Atome in den heptagonal-prismatischen Lücken). So zeigten Borreichere RB₂C-Ansätze größere kristallographische *a*-Werte und Kohlenstoffreichere eine Verkleinerung von *a*. Auch bei den RB₂C-Verbindungen ist der Zellparameter *c* (innerhalb des experimentellen Fehlers) nicht von dem Bor/Kohlenstoffaustausch betroffen. Die gleiche Beobachtung (Abnahme von *a*, unveränderte *c*-Werte) macht Bauer^[27] bei Kohlenstoffsubstitutionsreihen bei den Seltenerdiboriden. Auch im Borcarbid B_{12-x}C_x ändern sich die Zellparameter mit der Position der [B/C]-Besetzung.^[120] Zu einem noch größeren Phasenbereich kommt es bei der Verbindung R₅B₂C_{~5.7} (*R* = La, Ce), bei der je nach Einwaage und thermischer Behandlung der Proben unterschiedliche [B/C]-Zusammensetzungen beobachtet werden.^[121] Zwischen den Lücken des Metallatomgerüsts in R₅B₂C_{~5.7} kommt es zur Besetzung mit vier verschiedenen Nichtmetallspezies (C, C₂, CBC, CBCC), bei denen im letztgenannten Fall zusätzlich Orientierungsfehlordnungen auftreten.^[121]

Aufgrund der verschiedenen Bor- und Kohlenstoffzusammensetzungen in den ScB₂C₂-Probenansätzen ändern sich auch die VEC-Werte, die sich von einem minimalen Wert von 4,22 (Probe **10**) bis zu einem maximalen Wert von 4,49 (Probe **1** und **2**) erstrecken. Es ist also möglich relativ zu einem idealen VEC-Wert von 4,25 (stöchiometrisches ScB₂C₂, Probe **8** und **9**) sowohl elektronendefizitäre (VEC < 4,25) als auch elektronenexzessive (VEC > 4,25) [B_yC_{4-y}]-Netzwerke zu synthetisieren, die trotzdem das ScB₂C₂-Strukturmodell beibehalten. Da der elektronenexzessive Bereich in ScB₂C₂ sehr groß ist (VEC = 4,30 – 4,49), scheint es, dass es zu einer Stabilisierung des [B₂C₂]-Netzwerks durch das Einbringen von zusätzlichen Elektronen kommt. Somit sollte es auch möglich sein, Elektronen durch die Besetzung der leeren pentagonalen Prismen des Bor-Kohlenstoff-Netzwerks z.B. mit Lithium oder Natrium einzubringen (siehe Kap. 2.3).

Die B1-B1 Bindungslänge dient neben den Zellparameter *a* und *b* ebenfalls als ein Indikator für einen geringen Boranteil in einem ScB₂C₂-Probenansatz, was der Vergleich der Bindungsabstände der Proben **1** (1,5992(7) Å) und **2** (1,589(14) Å) mit der stöchiometrischen ScB₂C₂-Probe **9** (1,666(5) Å) und den Proben **3** – **8** und **10** (1,6218(8) Å – 1,672(3) Å) zeigt. Die Proben **1** und **2** weisen auch kürzere C1-B1, B1-C2, C2-B2 (2) (längere Bindung der beiden C2-B2 Bindungen) und B2-C1 Bindungslängen auf, als die Proben **3** – **10**. Die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung (C1-C1) sowie die kürzere der beiden C2-B2 Bindungen mit ~ 1,45 Å bzw. ~ 1,58 Å sind bei allen hier diskutierten ScB₂C₂-Probenansätzen annähernd konstant. Die C1-Position ist in keinem der im Laufe der vorliegenden Arbeit untersuchten ScB₂C₂-Einkristalle signifikant fehlbesetzt und die C1-C1 Bindungen weisen innerhalb des [B₂C₂]-Netzwerks die kürzeste Bindungslänge auf (*d*_{max}(C1-C1) = 1,463(3) Å, Probe **6**; *d*_{min}(C1-B1) = 1,518(9) Å, Probe **2**), wodurch der Boraustausch auf der C1-Position auszuschließen ist.

Die [B/C]-Mischbesetzung des ScB₂C₂-Strukturmodells zeigt sich auch bei der temperaturabhängigen Messung des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, der exemplarisch für Probe **6** (ScB_{1,599}C_{2,401}) gemessen wurde (siehe Abbildung A-1a, b im Anhang), durch ein geringes Restwiderstandsverhältnis

(RRR: *residual resistivity ratio*) von 1,7. Bis zu einer Temperatur von 73 mK wird ausschließlich metallisches Verhalten beobachtet. Im Vergleich dazu ist für das zu ScB_2C_2 strukturverwandte LuB_2C_2 (LaB_2C_2 -Strukturtyp, siehe Abbildung 2-3a, b) in $\rho(T)$ ein supraleitender Übergang bei 2,4 K sowie ein RRR-Wert von 6,0 zu sehen (Probe **11**; siehe Abbildung A-1a, c im Anhang). Dadurch kann eine Fehlbesetzung der Bor- und Kohlenstoffatompositionen in diesem Metallborocarbid ausgeschlossen werden.

Bei den Einkristall-Röntgenbeugungsstudien der ScB_2C_2 -Proben **1** – **10** wird für Probe **9** (Tabelle 2-3) eine nahezu ideale Bor-Kohlenstoff-Zusammensetzung ($\text{ScB}_{1,997}\text{C}_{2,003}$) beobachtet, da die beiden Atomlagen B1 und C2 eine fast identische Fehlbesetzung von ca. 86% aufweisen. Aufgrund der Kombination aus coloring **I** als Majoritätsphase und coloring **II** als Minoritätsphase in dieser ScB_2C_2 -Probe sowie der hohen Auflösung des Datensatzes ($\sin(\Theta_{\max})/\lambda < 1,416 \text{ \AA}^{-1}$) wird im folgenden Kapitel 2.2.2 ein Multipolmodell aufgestellt, um die experimentelle Elektronendichteverteilung, $\rho(\mathbf{r})$, zu erhalten und schließlich auch durch die topologische Analyse von $\rho(\mathbf{r})$ das *Coloring Problem* in ScB_2C_2 zu untersuchen.

2.2.2 Ladungsdichtestudien an ScB_2C_2

Um die experimentelle Elektronendichteverteilung, $\rho(\mathbf{r})$, der Majoritätsphase (coloring **I**) aus dem mischbesetzten ScB_2C_2 -Strukturmodell der Probe **9** zu erhalten, wurde zunächst für beide Kolorierungen (**I** und **II**) ein *Invariom*-Modell^[122] mit den experimentellen Zellparametern konstruiert. Zur Aufstellung des *Invariom*-Modells wird für jedes eindeutig zuordenbare Atom des Strukturmodells von coloring **I** und **II** ein *Invariom*-Atom (unveränderliches Atom) definiert, das die gleichen nächsten Nachbarelemente und die gleiche Bindungsordnung wie das ursprüngliche Atom besitzt.^[122] Dazu wurden die Atompositionen der *Invariom*-Atome in coloring **I** und **II** mit periodischen DFT-Rechnungen optimiert und für beide Kolorierungen statische Strukturfaktoren berechnet (für Details siehe Kap. 4.10). Für die Beschreibung der theoretischen $\rho(\mathbf{r})$ wurden für beide Kolorierungen die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter zusammen mit allen Multipolparametern während der Verfeinerung basierend auf den statischen Strukturfaktoren optimiert, um schließlich die asphärischen *Invariom*-Atome für coloring **I** und **II** zu erhalten (für Details siehe Kap. 4.4). Diese *Invariom*-Atome und deren Multipolparameter wurden in die IAM-Verfeinerung (*independent atom model*) der experimentellen Daten der Probe **9** eingesetzt und das Multipolmodell verfeinert. Zusätzlich wurden die Positionen der mischbesetzten [B/C]-Paare (Majoritätsatome: B1 bzw. C2; Minoritätsatome: C_B bzw. B_C) bei der Verfeinerung entkoppelt, wodurch es zu einer Verschiebung von 0,081 Å für B1/ C_B sowie von 0,087 Å für C2/ B_C kommt. Das *Invariom*-Modell liefert schließlich eine Besetzung der B1-Atomlage mit Bor von 0,8616 (IAM-Verfeinerung: 0,86(2)) und der C2-Atomlage mit Kohlenstoff von 0,8805 (IAM-Verfeinerung: 0,869(16)), wobei die Besetzungen bei der finalen Verfeinerung des *Invariom*-Modells fixiert

wurden, um die Stabilität der Verfeinerung zu gewährleisten. Es ergibt sich schließlich eine Zusammensetzung von ScB_{1,981}C_{2,019}, die in guter Übereinstimmung zur IAM-Verfeinerung (ScB_{1,997}C_{2,003}) ist. In Tabelle 2-4 sind die topologischen Parameter der jeweiligen bindungskritischen Punkte (BCPs: *bond critical points*) der Probe **9** gezeigt und die topologischen Parameter, die mittels theoretischer Elektronendichte berechnet wurden, sind in Tabelle 2-4 und im folgenden Text in eckigen Klammern angegeben. Alle Bindungen innerhalb des [B₂C₂]-Netzwerks, mit Ausnahme der B2-C1 Bindung, zeichnen sich durch positive Werte des Laplacian der Elektronendichteverteilung, $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, aus, was laut Bader *et al.*^[123] durch ausgeprägte Ladungsansammlungen an den BCPs erklärt wird, während negative $L(\mathbf{r})$ -Werte eine Ladungsverarmung an einem BCP anzeigen. ELI- (*electron localizability indicator*) Analysen zeigen, dass sich Bindungsbasins an den Mittelpunkten oder in der Nähe der Mittelpunkte von benachbarten Bor- und/oder Kohlenstoffatomen befinden und somit auf einen stark kovalenten Bindungscharakter hinweisen.^[26]

In Übereinstimmung mit einer Bindungslänge von 1,4591(3) [1,4491] Å, sprechen auch die topologischen Parameter des C1-C1 BCPs ($\rho(\mathbf{r}) = 1,75$ [1,81] e/Å³; $L(\mathbf{r}) = 11,11$ [12,54] e/Å⁵) für eine Mischung aus Einfach- und Doppelbindung. Diese Situation ist vergleichbar mit den C₂-Einheiten, die in den ternären Carbiden Sc₃T'C₄ (T' = Fe, Co, Ni) gefunden werden und ebenfalls mit experimentellen Ladungsdichtestudien untersucht wurden.^[45,64,124] In diesen Fällen sind die C₂-Einheiten in den quasi-1D [T'(C₂)₂]-Ketten durch ähnliche Bindungslängen (z.B. 1,4539(8) Å in Sc₃CoC₄) und topologische Parameter (z.B. $\rho(\mathbf{r}) = 1,81$ e/Å³; $L(\mathbf{r}) = 12$ e/Å⁵ für Sc₃CoC₄) charakterisiert, was zu einer Klassifizierung als Bindung mit reduziertem Doppelbindungscharakter führt.^[45,64,124]

Die kürzere Bor-Bor Bindung in ScB₂C₂ (1,666(3) Å [1,6759 Å]) weist auch bei den topologischen Parametern auf eine Stärkung der B1-B1 Bindung im Vergleich zum homeotypischen [B₄]-Netzwerk in ScNiB₄ (1,71 – 1,81 Å) hin.^[117] In der zuletzt genannten Verbindung werden die B-B Bindungen als Einfachbindungen mit $\rho(\mathbf{r})$ -Werten im Bereich zwischen 0,75 – 0,91 e/Å³ klassifiziert.^[117] In ScB₂C₂ ist die Ladungsansammlung nur minimal größer ($\rho(\mathbf{r}) = 0,93$ e/Å³ [0,97 e/Å³]) und deutet auf einen geringen Anteil an Doppelbindungscharakter hin. Bei den 5 kristallographisch unterscheidbaren B-C Bindungen in ScB₂C₂ wird eine Zwischenform zwischen den B-B und den C-C Bindungen beobachtet. Die Bindungslängen erstrecken sich von 1,539(2) bis 1,6377(16) Å [1,5426 – 1,6304 Å] und $\rho(\mathbf{r})$ -Werte von 0,99 bis 1,18 e/Å³ [1,01 – 1,20 e/Å³] werden gefunden. Auch diese Beobachtungen weisen, in Übereinstimmung mit der Literatur,^[26] auf eine globale Bindungssituation innerhalb des [B/C]-Netzwerks in ScB₂C₂ zwischen Einfach- und Doppelbindungen hin.

Zusätzliche Bestätigung ergibt sich aus den Elliptizitäten der BCPs, die als $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ mit $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$ definiert sind, wobei λ_i die Eigenwerte der entsprechenden Eigenvektoren \mathbf{v}_1 und \mathbf{v}_2 der Hesse-Matrix von $\rho(\mathbf{r})$ sind. Eine Abweichung für ε von 0 deutet somit auf eine Abweichung der Bindungselektronendichteverteilung von der zylindrischen Symmetrie hin. Eine C-C Einfachbindung zeigt zylindrische Symmetrie und ist folglich durch $\varepsilon = 0$ charakterisiert, aromatische Bindungen und Doppelbindungen durch $\varepsilon \sim 0,2$ bzw. $\varepsilon \sim 0,4$ und schließlich Kohlenstoff-Dreifachbindungen durch $\varepsilon = 0$. Für die BCPs

im $[B_2C_2]$ -Netzwerk von ScB_2C_2 werden von Null unterschiedliche Werte für ε von 0,01 – 0,40 gefunden, die übereinstimmend mit der Annahme sind, dass ein gewisser π -Charakter der Bindungen in den trigonal planar koordinierten Bor- und Kohlenstoffatomen vorhanden ist. Diese Bindungssituation ist vergleichbar mit dem $[B_4]$ -Netzwerk in $ScNiB_4$, in der sich die Elliptizitäten der B-B BCPs von 0,00 bis 0,27 erstrecken.^[117]

| | d | $\rho(\mathbf{r})$ | $L(\mathbf{r})$ | ε |
|-----------------------|---------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| C1-C1 | 1,4591(3) [1,4491] | 1,75 [1,81] | 11,11 [12,54] | 0,01 [0,04] |
| C1-B1 | 1,539(2) [1,5426] | 1,18 [1,20] | 1,98 [2,98] | 0,11 [0,04] |
| B1-B1 | 1,666(3) [1,6759] | 0,93 [0,97] | 4,40 [5,53] | 0,40 [0,26] |
| B1-C2 | 1,605(3) [1,6085] | 1,05 [1,06] | 6,68 [4,29] | 0,29 [0,04] |
| C2-B2 (1) | 1,5787(13) [1,5794] | 1,06 [1,08] | 1,99 [0,53] | 0,17 [0,09] |
| C2-B2 (2) | 1,6377(16) [1,6304] | 0,99 [1,01] | 4,96 [3,02] | 0,02 [0,03] |
| B2-C1 | 1,5524(3) [1,5512] | 1,15 [1,17] | -0,02 [-0,50] | 0,17 [0,04] |
| Sc-B2* [Sc-B1] | 2,5172(2) [2,5485] | 0,26 [0,24] | -1,49 [-2,00] | 10,83 [19,24] |
| Sc-C1 | 2,4221(2) [2,4275] | 0,29 [0,29] | -2,72 [-3,00] | 8,96 [1,81] |
| Sc-C2 | 2,5244(9) [2,5225] | 0,27 [0,25] | -2,01 [-2,43] | 4,26 [2,64] |

Tabelle 2-4: Bindungslängen (d in Å) und topologische Parameter ($\rho(\mathbf{r})$ in $e/\text{Å}^3$, $L(\mathbf{r})$ in $e/\text{Å}^5$) an den bindungskritischen Punkten (BCPs) in $ScB_2^{13}C_2$ (Probe **9**). Die berechneten Werte sind in eckigen Klammern angegeben. [*]: Im Experiment ist nur ein BCP zwischen Sc und B2 zu finden und in den berechneten Werten lediglich der BCP(Sc-B1).

Die Wechselwirkungen zwischen den $[B/C]$ -Schichten und den Scandiumatomen in ScB_2C_2 unterscheiden sich deutlich von den stark kovalenten Bindungen innerhalb der Schichten. Von den sieben potentiellen Sc-B und Sc-C Wechselwirkungen in den heptagonalen Prismen werden lediglich für drei entsprechende BCPs gefunden. Die topologischen Parameter der beiden Sc-C und des Sc-B BCPs (Tabelle 2-4) zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen diesen Wechselwirkungen im Vergleich zu den bereits diskutierten kovalenten Bindungen innerhalb der $[B_2C_2]$ -Schichten. Geringe Ladungsdichtean-sammlungen an den Sc-B/Sc-C BCPs zwischen 0,23 und 0,29 $e/\text{Å}^3$ [0,24 – 0,29 $e/\text{Å}^3$] in Verbindung mit negativen $L(\mathbf{r})$ -Werten weisen auf überwiegend ionische Sc- $[B_2C_2]$ -Wechselwirkungen hin. Somit sind sie vergleichbar mit den überwiegend elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den $[T'(C_2)_2]$ -Ketten und der umgebenden Scandiummatrix in $Sc_3T'C_4$ mit $T' = Fe, Co, Ni$.^[45,64,124] Diese Wechselwirkungen zeigen minimal kürzere Bindungslängen (z.B. 2,3761(3) Å für Sc_3CoC_4) und einen T-förmigen Bindungspfad zu den (C_2) -Einheiten (lediglich zwischen einem der beiden kristallographisch unabhängigen Sc-Atome und der C_2 -Einheit) mit vergleichbaren $\rho(\mathbf{r})$ -Werten von 0,29 $e/\text{Å}^3$ [0,31 $e/\text{Å}^3$].^[45,64,124] Zusätzlich stimmen die Sc- $[B_2C_2]$ -Wechselwirkungen mit den Ergebnissen für die

Sc-B Wechselwirkungen in ScNiB₄ überein, bei dem lediglich zwei verschiedene Scandium-Bor BCPs und vergleichbare topologische Parameter ($\rho(\mathbf{r}) = 0,24/0,25 \text{ e/\AA}^3$; $L(\mathbf{r}) = -2,10/-2,25 \text{ e/\AA}^5$; $\varepsilon = 1,40/2,17$)^[117] gefunden werden.

In den Verbindungen ScB₂C₂ und ScNiB₄ werden die Wechselwirkungen zwischen den Scandiumatomen und den [B₂C₂]/-[B₄]-Netzwerken zusätzlich durch große Elliptizitätswerte an den BCPs charakterisiert. Dies ist ein klares Zeichen für ein Bindungskatastrophenszenario, bei dem sich formal ein Bindungs- und ein ringkritischer Punkt (RCP: *ring critical point*) gegenseitig eliminieren und somit auch der jeweilige Bindungspfad verschwindet. Dieses Phänomen wird durch eine ziemlich flache Elektrendichte in der Sc-B und Sc-C Bindungsregion begünstigt und lediglich drei (ScB₂C₂) bzw. zwei (ScNiB₄) Bindungspfade werden gefunden.

Die Bindungslängen der beiden Kolorierungsmuster **I** und **II** (coloring **II** in eckigen Klammern) aus dem *Invariom*-Modell der ScB₂¹³C₂-Probe **9** sind in Abbildung 2-7a und die mittels DFT-Rechnungen erhaltenen Werte für coloring **I** sowie coloring **II** in Abbildung 2-7b und c angegeben. Coloring **I** bildet die Majoritätsphase (ca. 87%), die bereits bei Smith *et al.*^[10] beschrieben wurde. Hierbei kommt es zu einer Minimierung der Anzahl der homoatomaren Bindungen (B-B, C-C), die sich zwischen zwei Heptagonen (B-B) und den Pentagonen (C-C) befinden. Zum anderen wird eine Minoritätsphase (coloring **II**) beobachtet, bei der eine zick-zack-förmige Anordnung der Kohlenstoffatome und eine U-förmige Anordnung der Boratome beobachtet wird. Basierend auf den DFT-Rechnungen von Lassoued *et al.*^[26] ist coloring **II** energetisch um 0,77 eV/f.u. (f.u.: Formeleinheit) im Vergleich zu coloring **I** destabilisiert. Allerdings ist der mittels DFT berechnete energetische Unterschied relativ klein und verhindert offenbar die Bildung eines Gemisches aus coloring **I** und **II** bei der Hochtemperatursynthese in einem elektrischen Lichtbogenofen nicht. Vergleichbar ist diese Begründung mit dem Auftreten der Bor/Kohlenstoff-Fehlbesetzungen in B₁₃C₂.^[95]

Eine genauere Untersuchung der strukturellen Parameter zeigt, dass die B1-B1 Bindung in ScB₂C₂ sehr stark durch die [B/C]-Fehlbesetzung beeinflusst wird. Es wird eine deutliche Abnahme der Bindungslänge von 1,6759 Å auf 1,5393 Å beobachtet, wenn die B1-Position in coloring **I** vollständig durch Kohlenstoff in coloring **II** (C_B-Position) substituiert wird. Somit wird der B1-B1 Bindungsabstand in einer IAM-Verfeinerung, bei der die Minoritätsphase vernachlässigt wird, unterschätzt. Im hier untersuchten Fall der ScB₂¹³C₂-Probe **9** vergrößert sich die Bindungslänge B1-B1 von 1,6456(6) Å (IAM-Verfeinerung ohne Mischbesetzung) auf 1,666(3) Å im finalen Multipolmodell, in dem ein Minoritätsanteil von coloring **II** (Abbildung 2-7c) mit 13% berücksichtigt wird. Durch die Entkopplung der Besetzungsparameter der B1- und C_B-Atomlage ergibt sich ein C_B-C_B Bindungsabstand von 1,528(15) Å, der mit dem entsprechenden berechneten Abstand in coloring **II** (1,5393 Å) in guter Übereinstimmung ist. Die theoretischen Rechnungen für coloring **I** und **II** unterstreichen, dass sowohl die Bindung B1-B1 (coloring **I**: 1,6759 Å; coloring **II**: 1,5393 Å) als auch der Zellparameter *a* (coloring **I**: 5,2572 Å; coloring **II**: 5,1565 Å) verkürzt werden, wenn es zum Boraustausch der B1-Position mit Kohlenstoff (C_B) kommt.

Die unmissverständliche Zuweisung der Bor- und Kohlenstoffatome auf die jeweiligen Positionen innerhalb der $[B_2C_2]$ -Schichten in ScB_2C_2 und somit die Bestätigung der Kolorierung erfolgt schließlich mit dem Laplacian der Elektronendichteverteilung, $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, der experimentellen Ladungsdichtestudie (Abbildung 2-7d). Zusätzlich sind die theoretischen $L(\mathbf{r})$ -Karten von coloring **I** und **II** in Abbildung 2-7e und f gezeigt. Mit den $L(\mathbf{r})$ -Karten lässt sich jedes Atom auf der Basis seiner Ladungs-dichtecharakteristika identifizieren, wodurch es möglich ist, jedes Bor- und Kohlenstoffatom zu „kolorieren“, wie es in Abbildung 2-7d am Beispiel eines B2- und C2-Atoms durch grüne bzw. graue Schattierungen veranschaulicht ist. Die deutlich größere Fläche des atomaren C2-Basins im Vergleich zu B2 in der gezeigten Ebene reflektiert zweifellos den Elektronegativitätsunterschied. Die unterschiedliche Größe der entsprechenden Atomvolumina wird durch die entsprechenden atomaren Ladungen von -1,96e [-2,15e] für C2 und von +1,44e [+1,45e] für B2 widergespiegelt. Darüber hinaus sind auch die lokalen Extrema von $L(\mathbf{r})$ in der Valenzschale der Kohlenstoffatome aufgrund der höheren Valenzelektronenzahl und Elektronegativität relativ gesehen größer, als die der Boratome. Auch die unterschiedlichen Ladungskonzentrationen entlang der C1-B2 Bindung (BCC: *bonded charge concentration*; BCC1 und BCC2 in Abbildung 2-7d-f) spiegeln die Elektronegativitätsunterschiede beider Elemente wider und weisen auf eine starke, polar-kovalente Bindung hin.

Somit wird die Kolorierung der Nichtmetalle innerhalb der $[B_2C_2]$ -Schichten auch durch die Analyse der experimentellen Elektronendichteverteilung der Probe **9** bestätigt. Um die Fehlbesetzungen der Bor- und Kohlenstoffatompositionen im Strukturmodell von ScB_2C_2 weiter zu untersuchen, wurden an den mit ^{13}C -angereicherten $ScB_2^{13}C_2$ -Proben **9** ($ScB_{1,997}C_{2,003}$) und **10** ($ScB_{2,13}C_{1,87}$; Tabelle 2-3) zusätzlich Festkörper-NMR- (*nuclear magnetic resonance*) Spektroskopiestudien durchgeführt (siehe folgendes Kapitel 2.2.3).

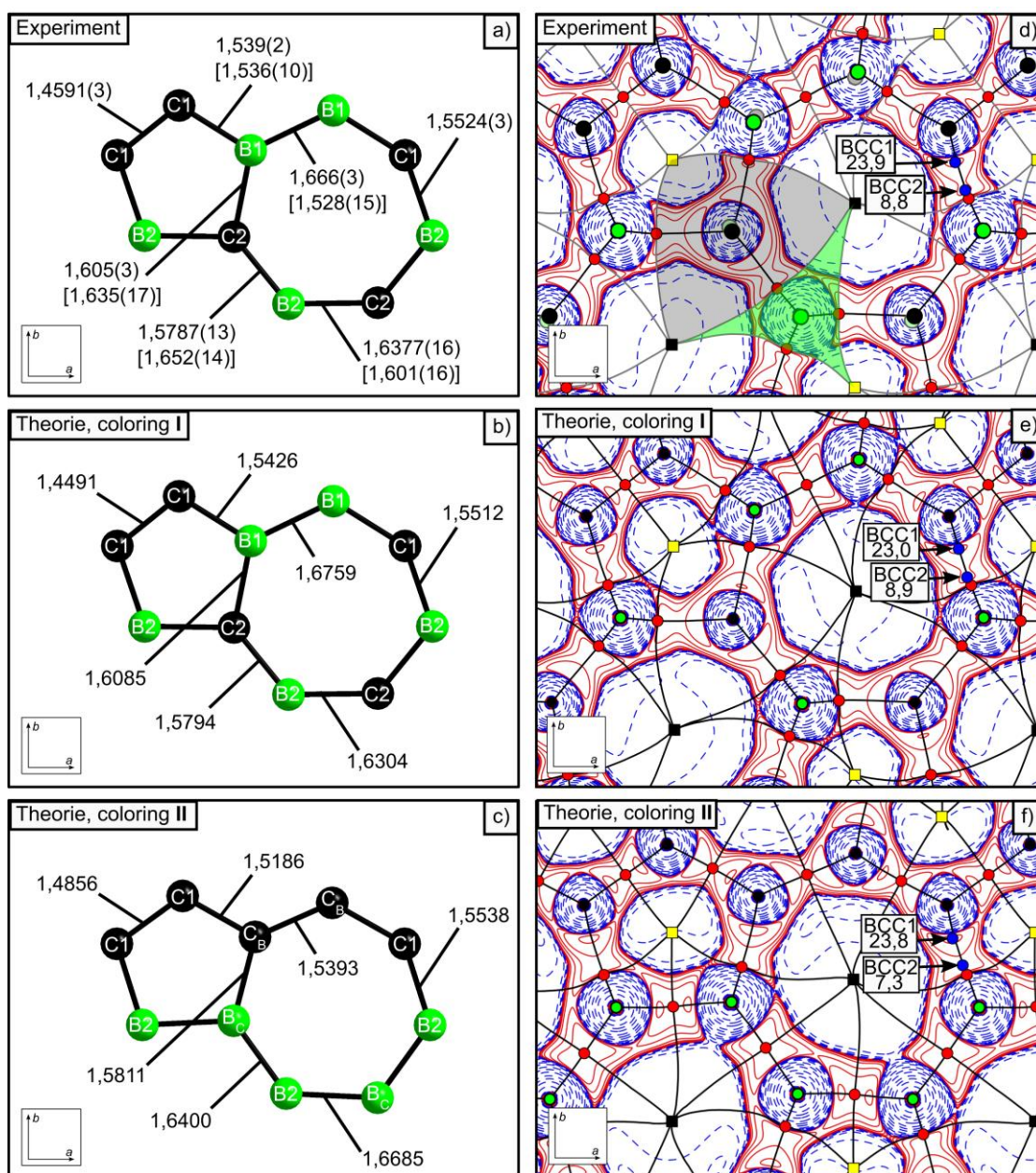


Abbildung 2-7: Ausgewählte Bindungsabstände in den planaren $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten in Å aus (a) dem Experiment (die Abstände der Minoritätsphase sind in Klammern angegeben) und aus den theoretischen Rechnungen für (b) coloring I bzw. (c) coloring II. Die $L(\mathbf{r})$ -Karten der $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten sind für das Experiment in (d) und für die Theorie in (e) coloring I bzw. (f) coloring II gezeigt. Die nuklearen Attraktoren der Bor- und Kohlenstoffatome sind mit grünen bzw. schwarzen Kreisen dargestellt. Die Mischbesetzung der Minoritätsphase ist in (d) durch schattierte Kreise gezeigt. Positive (durchgezogene) und negative (gestrichelte) Konturlinien sind bei $\pm 2,0 \times 10^n$, $\pm 4,0 \times 10^n$, $\pm 8,0 \times 10^n$ mit $n = +3, \pm 2, \pm 1, 0$ gezeichnet. Bindungspfade, bindungskritische Punkte (BCPs), ringkritische Punkte (RCPs) und käfigkritische Punkte (CCPs) sind als durchgezogene Linien, geschlossene rote Kreise, gelbe bzw. schwarze Quadrate dargestellt. Bindende Ladungskonzentrationen (BCCs) einer ausgewählten Bindung sind durch blaue Kreise spezifiziert und die $L(\mathbf{r})$ -Maxima in eÅ^{-5} angegeben. Die unterschiedliche Form und Größe der atomaren Basins von ausgewählten B- und C-Atomen in (d) sind durch grüne bzw. schwarze Schattierungen visualisiert.

2.2.3 Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien an $ScB_2^{13}C_2$

Die Messungen und Auswertungen der ^{45}Sc -, ^{11}B - und ^{13}C -Festkörper-NMR-Studien an den $ScB_2^{13}C_2$ -Proben **9** und **10** wurden von Prof. Dr. Leo van Wüllen und Herrn M. Ed. Jan Gerrit Schiffmann (beide Universität Augsburg) durchgeführt (für Messdetails siehe Kap. 4.5).

Die ^{45}Sc -MAS- (*magic-angle spinning*) Spektren zeigen für beide $ScB_2^{13}C_2$ -Proben ein Sc-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 475 ppm, was auf eine einzige chemisch äquivalente Scandiumumgebung zurückzuführen ist (Abbildung 2-8a). Ein weiteres schwaches Signal zwischen 750 ppm und 800 ppm kann durch geringe Anteile der Verunreinigungsphase ScB_2 ($\delta(^{45}Sc) = 790$ ppm) und mit einem totalen relativen Anteil von $< 1\%$ erklärt werden.

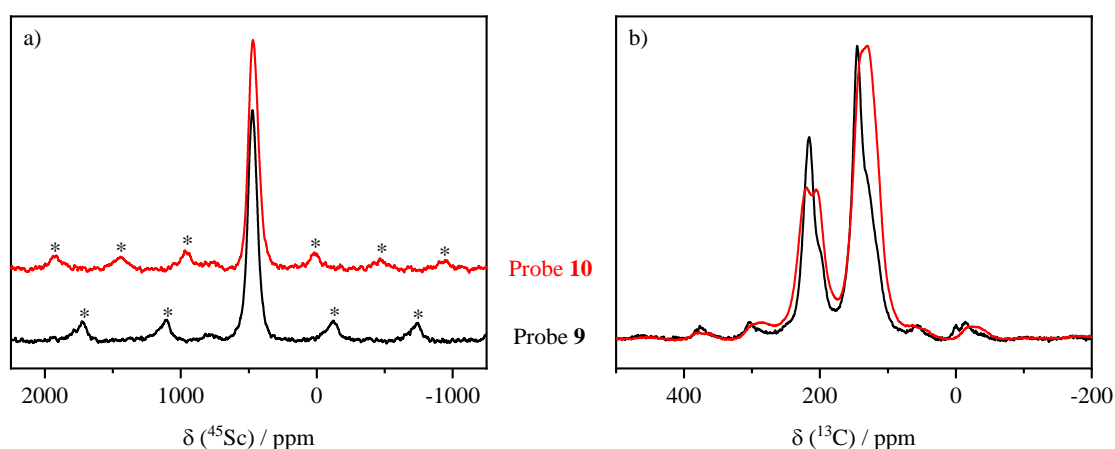


Abbildung 2-8: (a) ^{45}Sc -MAS-NMR-Spektren der $ScB_2^{13}C_2$ -Proben **9** ($\nu_{MAS} = 45$ kHz, schwarze Linie) und **10** ($\nu_{MAS} = 35$ kHz, rote Linie). Die Rotationsseitenbanden sind mit Sternchen (*) markiert. (b) ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der $ScB_2^{13}C_2$ -Proben **9** (schwarze Linie) und **10** (rote Linie). Die Intensitäten beider Spektren sind normiert.

In den ^{13}C -MAS-Spektren der $ScB_2^{13}C_2$ -Proben **9** und **10** können zwei Signalaare bei 145 ppm und 216 ppm identifiziert werden (Abbildung 2-8b). Beide Signalaare bestehen aus mindestens 2 Signalen: aus einem dominanten Signal und einer hochfeldverschobenen Schulter. Die Intensitäten der Schultern unterscheiden sich bei den beiden ^{13}C -Spektren, eine Auflösung der einzelnen Signale ist allerdings aufgrund des geringen Abstands zwischen den Schultern und den dominanten Signalen nicht möglich. Basierend auf den ^{45}Sc - (Abbildung 2-8a) und ^{11}B -MAS-NMR-Spektren (Abbildung 2-9a) der $ScB_2^{13}C_2$ -Proben **9** und **10** werden größere Anteile der Verunreinigungsphasen ScB_2 und ScB_2C (für Details siehe Kap. 4.1.2; ^{45}Sc - und ^{11}B -MAS-Spektren beider Phasen in Abbildung A-6a bzw. b im Anhang) ausgeschlossen und das Auftreten von mehr als zwei Signalen wird als ein deutlicher Indikator für das Vorhandensein einer Mischbesetzung der Bor- und Kohlenstoffpositionen innerhalb der ScB_2C_2 -

Struktur interpretiert. Ausgehend von den Probenzusammensetzungen, die mittels Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien erhalten wurden (Probe **9**: $\text{ScB}_{1,997}\text{C}_{2,003}$; Probe **10**: $\text{ScB}_{2,13}\text{C}_{1,87}$), lassen sich die Art und die relative Häufigkeit der $\text{C}[\text{XYZ}]$ -Einheiten berechnen, wobei die Indizes X, Y und Z den unmittelbaren Nachbaratomen Bor und Kohlenstoff zugeordnet werden.

Somit ergeben sich für die beiden in coloring **I** unterscheidbaren Kohlenstoffatompositionen C1 und C2 die Einheiten $\text{C1}[\text{C1B1B2}]$ und $\text{C2}[\text{B1B2B2}]$ (Kohlenstoffeinheit Nr. 1 bzw. Nr. 3 in Tabelle 2-5). Die Atomposition C1 ist somit direkt von einem weiteren C1-, einem B1- und einem B2-Atom umgeben, während die Atomposition C2 ausschließlich Boratome in der direkten Koordinationssphäre (1x B1, 2x B2) besitzt. Durch die Mischbesetzungen der Atompositionen B2 und C2 ergeben sich weitere Kohlenstoffeinheiten. Der Austausch der Boratome auf der B1-Position in der ersten und dritten C-Einheit (Tabelle 2-5) durch ein C-Atom führt zu $\text{C1}[\text{C1C}_{\text{neu}}\text{B2}]$ (Nr. 2) bzw. $\text{C2}[\text{C}_{\text{neu}}\text{B2B2}]$ (Nr. 4), wobei die neuen C-Atome als C_{neu} beschriftet sind. Beim Austausch des Kohlenstoffatoms auf der C2-Atomposition mit einem B-Atom ergeben sich neue Boreinheiten (beschriftet als B_{neu} ; siehe unten), die keinen Einfluss auf das ^{13}C -Signal im ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum der $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben **9** und **10** haben. Beim Austausch der Boratome der B1-Positionen durch C-Atome kommt es zur Bildung von vier neuen C-Einheiten, wobei zwei dieser C-Einheiten mit den beiden C1-Einheiten (Nr. 1 und 3 in Tabelle 2-5) übereinstimmen und somit lediglich die Intensität dieser Peaks verstärken. Die beiden verbleibenden $\text{C}_{\text{neu}}[\text{B1C1C2}]$ - und $\text{C}_{\text{neu}}[\text{C}_{\text{neu}}\text{C1C2}]$ -Einheiten (Tabelle 2-5) beeinflussen das ^{13}C -Spektrum zusätzlich. Unter Berücksichtigung der Besetzungswahrscheinlichkeiten, die aus den hochaufgelösten Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien erhalten wurden (Probe **9**: $\text{ScB}_{1,997}\text{C}_{2,003}$; Probe **10**: $\text{ScB}_{2,13}\text{C}_{1,87}$), ergeben sich prozentuale Anteile der jeweiligen Kohlenstoffeinheiten an den ^{13}C -Peaks in den ^{13}C -MAS-NMR-Spektren, die in Tabelle 2-5 angegeben sind. Die Herleitung der beobachteten Kohlenstoff- und Boreinheiten für die ^{13}C - bzw. ^{11}B -MAS-Spektren (siehe unten) ist im Anhang exemplarisch für die Probe **9** beschrieben und dargestellt (Abbildung A-2 bis Abbildung A-5). Das Zustandekommen der B- und C-Einheiten für Probe **10** erfolgt analog, da beide Proben auf den gleichen Atompositionen (B1, C2) die Bor- und Kohlenstoff-Fehlbesetzung besitzen.

| Kohlenstoffeinheit | Anteil am ^{13}C -Signal / % | |
|--|---------------------------------------|----------|
| | Probe 9 | Probe 10 |
| 1 – C1[C1B1B2] | 43,37 | 46,65 |
| 2 – C1[C1C _{neu} B2] | 6,86 | 9,09 |
| 3 – C2[B1B2B2] | 37,56 | 31,07 |
| 4 – C2[C _{neu} B2B2] | 6,03 | 6,36 |
| 5 – C _{neu} [B1C1C2] | 5,34 | 5,75 |
| 6 – C _{neu} [C _{neu} C1C2] | 0,84 | 1,08 |

Tabelle 2-5: Kohlenstoffeinheiten und die entsprechenden prozentualen Anteile an den ^{13}C -Signalen der ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben **9** und **10**, die mit den Bor- und Kohlenstoff-Mischbesetzungen aus den Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien (Probe **9**: $\text{ScB}_{1,997}\text{C}_{2,003}$; Probe **10**: $\text{ScB}_{2,13}\text{C}_{1,87}$) berechnet wurden. Die in diesem Kapitel angegebenen Zahlenwerte in Tabelle 2-5 und Tabelle 2-6 unterscheiden sich geringfügig von den Literaturwerten,^[125] bei denen die Herleitung der verschiedenen Bor- und Kohlenstoffeinheiten, die durch die Mischbesetzung der B1- und der C2-Atomposition entstehen, verkürzt dargestellt ist. Die Hauptaussagen, die aus den Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien an den $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben (Probe **9** und **10**) erhalten werden, ändern sich dadurch nicht.

Da die C1-Position im Gegensatz zur C2-Position keinerlei Mischbesetzung mit Bor aufweist, wird das Signal bei 216 ppm der C2-Position zugeordnet. Bei der Integration über die beiden Signalflächen ohne Entfaltung der individuellen Beiträge, ergeben sich für die beiden ^{13}C -Signale 40% (216 ppm) und 60% (145 ppm) für Probe **9** und entsprechend 35% bzw. 65% für Probe **10**. Berücksichtigt man zusätzlich, dass die chemischen Verschiebungen der zusätzlich auftretenden neuen C-Positionen (ursprüngliche B1-Positionen) nahe an der C1-Position sind, zeigen die berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der beiden $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben **9** und **10**.

In den ^{11}B -MAS-NMR-Spektren der $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben (Probe **9** in Abbildung 2-9a) wird keine Signalintensität bei einer chemischen Verschiebung um 90 ppm beobachtet, was für eine Abwesenheit der Fremdphasen ScB_2 ($\delta(^{11}\text{B}) = 90$ ppm) und ScB_2C ($\delta(^{11}\text{B}) = 95$ ppm) in den gemessenen $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben (**9**, **10**) spricht. Ein breites und kaum aufgelöstes ^{11}B -Signal zentriert bei 35 ppm wird beobachtet, wobei eine solche Verbreiterung des ^{11}B -Signals aufgrund der quadrupolaren Wechselwirkung zweiter Ordnung für trigonal-planar koordinierte Bornuklei, wie sie im Strukturmodell von ScB_2C_2 auftreten, zu erwarten ist.

Die Steigung des ^{11}B -Signals im ^{11}B -MQMAS-Spektrum der Probe **9** (Abbildung 2-9b) weist auf eine Verteilung der isotropen chemischen Verschiebungswerte hin. Dies ist eine direkte Konsequenz der Bor-Kohlenstoff-Mischbesetzungen im ScB_2C_2 -Strukturmodell, die zu den in Tabelle 2-6 aufgelisteten Boreinheiten mit den entsprechenden prozentualen Anteilen zu den ^{11}B -MAS-Signalen der beiden $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben **9** und **10** führen. Aus der ursprünglichen B1[B1C1C2]-Umgebung ergeben sich durch die Fehlbesetzungen der B1- und C2-Positionen zusätzlich drei weitere B1-Einheiten. Für B2[C1C2C2]

folgen drei weitere B-Einheiten und durch den Austausch von Kohlenstoff auf der C2-Position mit Bor entsteht die neue B_{neu}[B1B2B2]-Umgebung. Für die Herleitung der Boranteile wird an dieser Stelle auf die Abbildung A-4 und Abbildung A-5 im Anhang verwiesen.

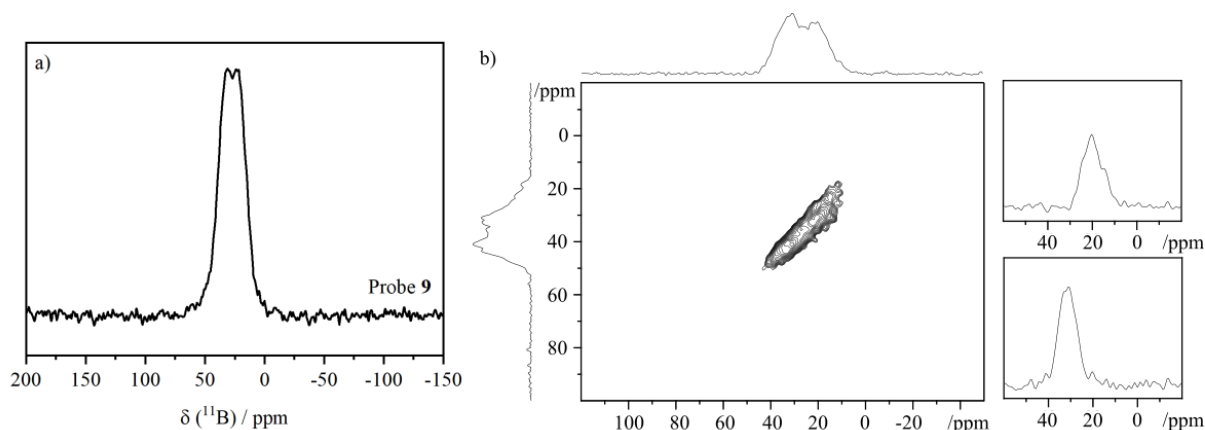


Abbildung 2-9: (a) ¹¹B-MAS-NMR-Spektrum der ScB₂¹³C₂-Probe **9**, aufgenommen bei 7 T mit einer Rotationsfrequenz von 35 kHz. (b) ¹¹B-MQMAS-Spektrum der ScB₂¹³C₂-Probe **9**, aufgenommen bei 7 T mit einer Rotationsfrequenz von 30 kHz.

| Boreinheit | Anteil am ¹¹ B-Signal / % | |
|--|--------------------------------------|----------|
| | Probe 9 | Probe 10 |
| 1 – B1[B1C1C2] | 32,99 | 22,64 |
| 2 – B1[B1C1B _{neu}] | 4,48 | 9,70 |
| 3 – B1[C _{neu} C1C2] | 5,30 | 4,64 |
| 4 – B1[C _{neu} C1B _{neu}] | 0,72 | 1,99 |
| 5 – B2[C1C2C2] | 39,13 | 23,00 |
| 6 – B2[C1C2B _{neu}] | 10,62 | 19,72 |
| 7 – B2[C1B _{neu} B _{neu}] | 1,56 | 6,62 |
| 8 – B _{neu} [B1B2B2] | 5,20 | 11,69 |

Tabelle 2-6: Boreinheiten und die entsprechenden prozentualen Anteile an den ¹¹B-Signalen in den ¹¹B-MAS-NMR-Spektren der ScB₂¹³C₂-Proben **9** und **10**, die mit den Bor- und Kohlenstoff-Mischbesetzungen aus den Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien (Probe **9**: ScB_{1,997}C_{2,003}; Probe **10**: ScB_{2,13}C_{1,87}) berechnet wurden (siehe auch Tabelle 2-5).

Aufgrund der durch die Mischbesetzungen der B1- und der C2-Atompositionen im ScB₂C₂-Strukturmodell auftretenden neuen Bor- und Kohlenstoffumgebungen ist eine Auswertung der [B/C]-Besetzungen in ScB₂C₂ ausschließlich basierend auf Festkörper-NMR-Analysen nicht durchführbar. Die ¹³C-

MAS-NMR- sowie ^{11}B -MAS- und ^{11}B -MQMAS-NMR-Experimente bestätigen allerdings in Kombination mit den Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien der $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben **9** und **10** die erhaltenen Besetzungen der Bor- und Kohlenstoffpositionen.

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Ergebnisse zum *Coloring Problem* in ScB_2C_2 ($\text{VEC} = 4,25$) zeigen eine große Phasenbreite der $\text{ScB}_y\text{C}_{4-y}$ -Zusammensetzung mit $y = 1,05 - 2,13$ ($\text{VEC} = 4,22 - 4,49$), wobei hauptsächlich elektronendefizitäre Stöchiometrien ($y < 2$; $\text{VEC} > 4,25$) auftreten. Im folgenden Kapitel 2.3 wird deshalb untersucht, ob durch die Besetzung der pentagonal-prismatischen Lücken im ScB_2C_2 -Wirtsgitter mit Lithium der VEC-Wert zusätzlich erhöht werden kann.

2.3 Interkalation der pentagonalen Prismen in ScB_2C_2 mit Lithium

Bei der Synthese von ScB_2C_2 im elektrischen Lichtbogenofen wird vor allem die Bildung von elektronenreichen $\text{ScB}_y\text{C}_{4-y}$ -Phasen ($y < 2$; Tabelle 2-3 in Kap. 2.2.1) beobachtet. Dies lässt auf eine Instabilität der $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten in ScB_2C_2 schließen, die durch das Einbringen von zusätzlichen Elektronen überwunden werden kann. In Anlehnung an die strukturelle Verwandtschaft von ScB_2C_2 zu ScNiB_4 (Abbildung 2-10 und Kap. 2.2.1)^[117] wird die Interkalation der pentagonal-prismatischen Lücken zwischen den $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten in ScB_2C_2 mit Lithium untersucht, durch die eine Stabilitätserhöhung von ScB_2C_2 zu erwarten ist. Lithium zeichnet sich durch einen geringen Ionenradius (Li^+ : $0,73 \text{ \AA}$)^[115] und eine niedrige Ionisierungsenergie aus. Darüber hinaus sind bereits eine Vielzahl von erfolgreichen Interkalationen mit Lithium^[37,126–128] bekannt, wie beispielsweise die Interkalation von Graphit.^[127]

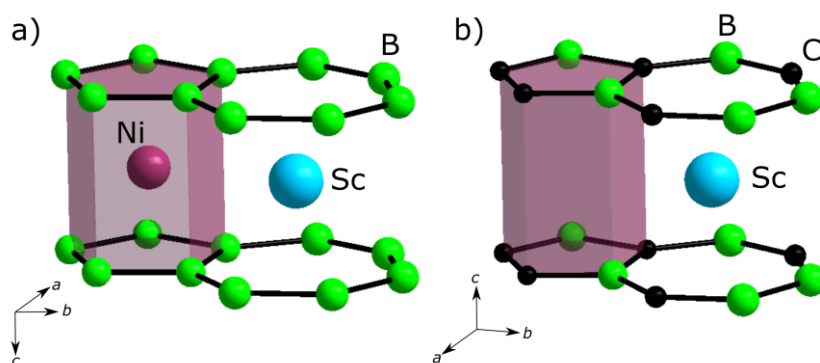


Abbildung 2-10: Ausschnitte aus den Strukturmodellen von (a) ScNiB_4 ^[117] und (b) ScB_2C_2 .^[10] Die Scandiumatome sind in blau, die Nickel-, Bor- und Kohlenstoffatome sind in lila, grün und schwarz dargestellt. Die pentagonal-prismatischen Lücken zwischen den Nichtmetallschichten sind in lila hervorgehoben.

Bei Interkalationsansätzen mit polykristallinen ScB₂C₂-Proben und *n*-Butyllithium in Hexan (Probe **14**) bzw. mit elementarem Lithium in flüssigem Ammoniak (Probe **15**; für Details siehe Kap. 4.1.3) werden keine Hinweise für eine Lithiumaufnahme des ScB₂C₂-Wirtsgitters beobachtet. So zeigt sich beim Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme vor und nach den Interkalationsexperimenten keine 2 θ -Verschiebung der ScB₂C₂-Hauptreflexe zu kleineren Beugungswinkeln, die durch eine Vergrößerung der Zellparameter durch die Lithiumaufnahme verursacht wird.

In Anlehnung an die Interkalation von β -rhomboedrischem Bor mit Lithium,^[39] wurden zusätzlich Interkalationen von polykristallinen ScB₂C₂-Proben (Probe **16** – **25**) mit elementarem Lithium in Tantalampullen oberhalb des Schmelzpunkts von Lithium ($T_m = 180^\circ\text{C}$) durchgeführt (für Details siehe Kap. 4.1.3). Während nach der Temperaturbehandlung bei 200°C (Probe **16**) keine Veränderungen im Vergleich zum Diffraktogramm der ScB₂C₂-Ausgangssprobe (Probe **26**) zu sehen sind, kommt es durch die Temperaturbehandlung bei 500°C (Probe **17**; Reaktionszeit: 1 Woche) zur Zersetzung der polykristallinen Ausgangssprobe (Probe **26**), die sich durch die Bildung eines amorphen Untergrunds und die Intensitätsreduzierung der ScB₂C₂-Hauptreflexe zeigt. Eine Verschiebung der ScB₂C₂-Reflexpositionen kann allerdings auch hier im Vergleich zum Diffraktogramm der ScB₂C₂-Probe **26** nicht beobachtet werden.

Bei den Li_{*m*}ScB₂C₂-Probenansätzen mit Lithiumeinwaagen $m = 0,15; 0,25; 0,35; 0,5$ und 1 (Proben **18** – **22**) und einer Reaktionstemperatur von 800°C (Reaktionszeit: 54 Stunden) zeigt sich beim Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme mit der ScB₂C₂-Probe **27** eine 2 θ -Verschiebung der Hauptreflexe zu kleineren Beugungswinkeln, die innerhalb dieser Probenansätze bei Probe **19** ($m = 0,25$) am größten ist (Abbildung 2-11a,b). Für Li_{*m*}ScB₂C₂-Probenansätze, die bei Reaktionstemperaturen von 1000°C hergestellt wurden (Proben **23** – **25**, für Details siehe Kap. 4.1.3), wird ebenfalls eine 2 θ -Verschiebung der ScB₂C₂-Hauptreflexe beobachtet. Im Vergleich zu den Li_{*m*}ScB₂C₂-Proben **18** – **22** zeigt sich für Probe **24** ($m = 1$) die größte 2 θ -Verschiebung (Abbildung 2-11a, b sowie Abbildung A-7 und Abbildung A-8 im Anhang).

Für Lithiumeinwaagen $m \geq 0,35$ bilden sich zusätzliche Reflexe bei $2\theta = 25,1^\circ; 29,4^\circ; 33,8^\circ; 42,5^\circ; 45,5^\circ$ und $47,4^\circ$, deren Intensität mit ansteigendem m (Proben **20** – **22**, **24**, **25**) zunimmt. Vor allem die beiden Reflexe bei $2\theta = 33,8^\circ$ und $42,5^\circ$ werden mit ansteigendem m -Wert breiter und sind im Fall des zweiten Reflexes für $m = 1$ sowohl für Probe **22** als auch für die Proben **24** und **25** die Reflexe mit den höchsten Intensität in den jeweiligen Diffraktogrammen. Bei einem Vergleich der zusätzlich auftretenden Reflexpositionen mit simulierten Pulverdiffraktogrammen aus der ICSD-Datenbank^[129] konnten die beiden Reflexe bei $25,1^\circ$ und $45,5^\circ$ der Fremdphase LiBC zugeordnet werden. Da diese Verbindung bei den in der vorliegenden Arbeit angewendeten Interkalationstemperaturen (800°C, 1000°C) hergestellt wird,^[38,40] lässt sich die Bildung dieser Fremdphase lediglich durch die Verringerung der Li-Einwaage beeinflussen. Der Reflex bei $2\theta = 42,5^\circ$ (Probe **20** – **22**, **24**, **25**) wird durch die Bildung eines Lithiumcarbids, wie beispielsweise Li₂C₂, erklärt.^[130] Durch die Verringerung der Reaktionstemperatur von 1000°C (Probe **24**, **25**) auf 800°C (Probe **20** – **22**) kann die Bildung dieses Nebenprodukts reduziert

werden. Der breite Reflex bei $2\theta = 33,8^\circ$ (Probe **20** – **22**, **24**, **25**) lässt sich durch die Bildung von Lithiumoxid erklären,^[131] das bei der Reaktion des flüssigen Lithiums mit Tantaloxid an den Innenwänden der Tantalampulle entsteht.

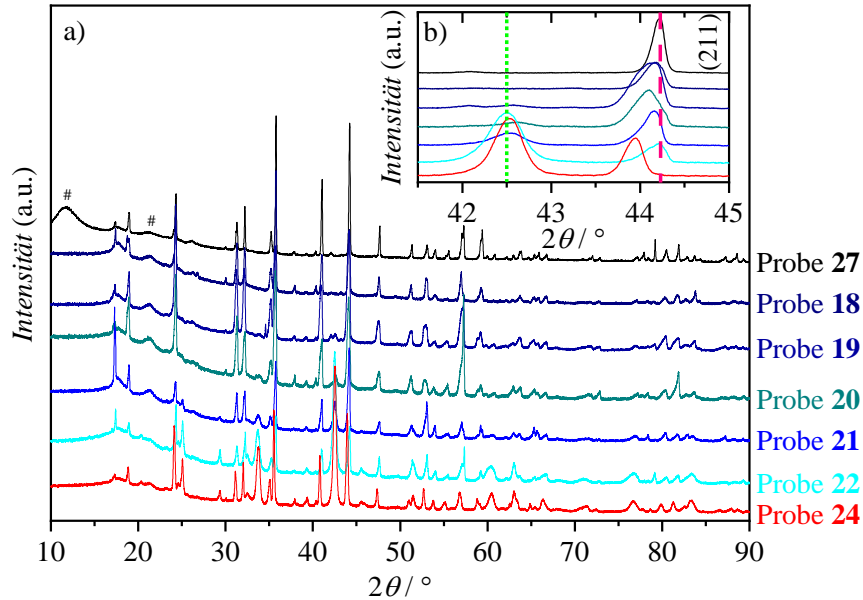


Abbildung 2-11: (a) Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der verschiedenen $Li_mScB_2C_2$ -Probenansätze mit $m = 0$ (Probe **27**, schwarz), 0,15 (Probe **18**, dunkelblau), 0,25 (Probe **19**, marineblau), 0,35 (Probe **20**, dunkel türkis), 0,5 (Probe **21**, blau) und 1 (Probe **22**, türkis), wobei alle Interkalationsansätze bei der gleichen Temperatur (800°C) und Reaktionszeit (54 Stunden) hergestellt wurden. Zusätzlich ist die $Li_mScB_2C_2$ -Probe **24** in rot gezeigt ($m = 1$, Interkalationstemperatur: 1000°C , Reaktionszeit: 60 Stunden). Die schwachen verbreiterten Reflexe (markiert mit #) werden durch Vakuumfett verursacht, das zur Befestigung der Pulverproben auf den Probenhaltern verwendet wurde. (b) Vergrößerter 2θ -Bereich aller Pulverdiffraktogramme (Proben **18** – **22**, **24**, **27**) zwischen $41,5^\circ$ und 45° . Die Verschiebung des (211)-Reflexes ist beispielhaft für die Abweichung des Intensitätsmaximums durch die Interkalation mit Lithium im Vergleich zur nicht-interkalierten ScB_2C_2 -Probe **27** ($m = 0$) durch eine gestrichelte magentafarbene Linie verdeutlicht. Die grüne gepunktete Linie veranschaulicht die Bildung eines zusätzlichen Fremdphasenreflexes durch die ansteigende Li-Einwaage.

Die Beobachtung der 2θ -Verschiebung der ScB_2C_2 -Hauptreflexe der $Li_mScB_2C_2$ -Proben wird durch Profilverfeinerungen mit der Le Bail Methode der jeweiligen Pulverdiffraktogramme (Probe **18** – **24**) unterstützt. So wird innerhalb der Proben **18** – **22**, die bei 800°C synthetisiert wurden, für $m = 0,25$ (Probe **19**) das größte Zellvolumen mit $184,79(1) \text{ \AA}^3$ im Vergleich zur nicht-interkalierten ScB_2C_2 -Probe **27** mit $183,348(9) \text{ \AA}^3$ erhalten (Tabelle 2-7). Oberhalb von $m = 0,25$ (Probe **20** – **22**) sind die Zellparameter im Vergleich zur ScB_2C_2 -Probe **27** zwar auch größer, allerdings kommt es aufgrund der verstärkten Fremdphasenbildung zur Zersetzung der ScB_2C_2 -Hauptphase. Die größten Zellparameter werden für Probe **24** (Tabelle 2-7: $V = 187,05(1) \text{ \AA}^3$) beobachtet. Bei der $Li_mScB_2C_2$ -Probe **23** mit $m = 0,25$ (Reaktionstemperatur: 1000°C) zeigt sich, dass die Bildung der Fremdphasen ($LiBC$, Li_2C_2 , $LiOH$)

fast vollständig unterdrückt wird (siehe Anhang: Abbildung A-7). Die Verschiebung der ScB₂C₂-Reflexpositionen und die mittels der Le Bail Methode erhaltenen Zellparameter (Probe **23**: $a = 5,2661(2) \text{ \AA}$, $b = 10,1911(3) \text{ \AA}$, $c = 3,45546(9) \text{ \AA}$) sind allerdings vergleichbar mit den Werten von Probe **19** (Tabelle 2-7: $a = 5,2556(2) \text{ \AA}$, $b = 10,1750(4) \text{ \AA}$, $c = 3,4556(1) \text{ \AA}$) und kleiner als bei Probe **24** ($a = 5,2824(2) \text{ \AA}$, $b = 10,2151(3) \text{ \AA}$, $c = 3,4664(1) \text{ \AA}$), bei der der größte Effekt der Interkalation mit Lithium beobachtet wird. Der Interkalationsgrad des ScB₂C₂-Wirtsgitters mit Lithium scheint also temperaturabhängig zu sein und wird zusätzlich noch durch die Lithiumeinwaage beeinflusst, wobei für große Lithiumeinwaagen m in Li _{m} ScB₂C₂ der Fremdphasenanteil deutlich ansteigt.

| Probe | m | a | b | c | V | Zusammensetzung* |
|-----------|------|-----------|------------|------------|------------|--|
| 27 | 0 | 5,2400(1) | 10,1588(2) | 3,4443(8) | 183,348(9) | ScB _{1,95} C _{2,10} |
| 18 | 0,15 | 5,2532(2) | 10,1814(2) | 3,4514(1) | 184,60(1) | Li _{0,10} ScB _{1,95} C _{2,17} |
| 19 | 0,25 | 5,2556(2) | 10,1750(4) | 3,4556(1) | 184,79(1) | Li _{0,20} ScB _{1,97} C _{2,19} |
| 20 | 0,35 | 5,2594(2) | 10,1716(4) | 3,4505(2) | 184,59(2) | Li _{0,29} ScB _{1,95} C _{2,14} |
| 21 | 0,5 | 5,2617(3) | 10,1736(6) | 3,4459(2) | 184,46(2) | Li _{0,43} ScB _{1,96} C _{2,23} |
| 22 | 1 | 5,2458(4) | 10,1830(6) | 3,4458(3) | 184,07(3) | Li _{1,05} ScB _{1,94} C _{2,18} |
| 23 | 0,25 | 5,2661(2) | 10,1911(3) | 3,45546(9) | 185,45(1) | - |
| 24 | 1 | 5,2824(2) | 10,2151(3) | 3,4664(1) | 187,05(1) | Li _{1,00} ScB _{2,05} C _{2,26} |

Tabelle 2-7: Zellparameter (Å) und -volumen (Å³) aus Profilverfeinerungen mit der Le Bail Methode an den jeweiligen Pulver-Röntgendiffraktogrammen und die Zusammensetzung der nicht-interkalierten ScB₂C₂-Probe **27** sowie der Interkalationsansätze Li _{m} ScB₂C₂ mit $m = 0,15; 0,25; 0,35; 0,5$ und 1 (Proben **18 – 22**), die alle bei 800°C hergestellt wurden. Zusätzlich sind die entsprechenden Daten der Li _{m} ScB₂C₂-Probe **23** ($m = 0,25$) und **24** ($m = 1$) gezeigt, die bei 1000°C synthetisiert wurden. [*]: Die Zusammensetzung der Li _{m} ScB₂C₂-Proben wurde mit ICP-OES bzw. Elementaranalysen bestimmt.

Bei der Betrachtung der Bor- und Kohlenstoff-Zusammensetzungen der Proben **18 – 22, 24** und **27** (Tabelle 2-7) zeigt sich, dass zum Großteil unterstöchiometrische Bor- (ICP-OES) und überstöchiometrische Kohlenstoffgehalte (Elementaranalyse) vorliegen. Die ICP-OES- und EA-Ergebnisse können allerdings nicht zur exakten Analyse der B-C-Zusammensetzung verwendet werden, da beide Analysemethoden lediglich eine Aussage über die enthaltenen Anteile der untersuchten Elemente an den gesamten polykristallinen Proben machen. Somit werden bei den Messungen neben der ScB₂C₂-Hauptphase auch Fremdphasen analysiert, die in Röntgendiffraktionsstudien gegebenenfalls nicht identifiziert werden können, da sie in geringer Konzentration oder amorph vorliegen.

Der Lithiumgehalt der Proben **18 – 22** und **24** (Tabelle 2-7) unterscheiden sich nur minimal von den Lithiumeinwaagen m . Um zu überprüfen, ob sich Lithium an der Oberfläche der Pulverproben befindet, wurde ein Li _{m} ScB₂C₂-Probenansatz (Probe **25**) für ca. 90 Minuten in flüssiges Ammoniak gegeben. Während der Reaktionszeit konnte zu keiner Zeit eine Blaufärbung des farblosen NH₃ beobachtet werden, was auf die Existenz von gelöstem Lithium bzw. solvatisierten Elektronen hinweisen würde.^[115]

Auch scheint es durch den Ammoniak zu keiner Zersetzung der Lithium-haltigen Fremdphasen zu kommen, da beim Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der Probe **25** vor und nach der Reaktion mit flüssigem Ammoniak keine Veränderung der Fremdphasenreflexe zu sehen ist (Abbildung A-8 im Anhang). Zusätzlich wird keine 2θ -Verschiebung der ScB_2C_2 -Hauptreflexe durch die Ammoniakbehandlung beobachtet und eine mögliche De-Interkalation von Lithium aus dem ScB_2C_2 -Wirtsgitter scheint somit durch diese Reaktionsbedingungen ausgeschlossen zu sein.

Die Charakterisierungen der $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Proben **18** – **25** mit Pulver-Röntgenbeugungsstudien weisen aufgrund der 2θ -Verschiebung der Hauptreflexe im Vergleich zur ScB_2C_2 -Probe **27** auf eine Lithiumaufnahme des ScB_2C_2 -Wirtsgitters hin. Zur Bestätigung dieser Hypothese wurde aus der $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Probe **24**, die in der vorliegenden Arbeit die größte 2θ -Verschiebung aufweist, ein Einkristall extrahiert und mittels Einkristall-Röntgenbeugungsstudien charakterisiert.

2.3.1 Röntgenbeugungsstudien an $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$

Die gemessenen Zellparameter des $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Einkristalls der Probe **24** (Tabelle 2-8: $a = 5,2781(3)$ Å, $b = 10,2153(6)$ Å, $c = 3,4594(2)$ Å) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der Profilverfeinerung mit der Le Bail Methode der Pulver-Röntgenbeugungsdaten der Probe **24** ($a = 5,2824(2)$ Å, $b = 10,2151(3)$ Å, $c = 3,4664(1)$ Å). Der Vergleich zwischen den Zellparametern eines Einkristalls der ScB_2C_2 -Ausgangssprobe **8** (Tabelle 2-8: $a = 5,2602(1)$ Å, $b = 10,1923(2)$ Å, $c = 3,4465(1)$ Å) und der $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Probe **24** zeigt eine Vergrößerung der Zellparameter nach dem Tempern bei 1000°C und weist somit auf eine erfolgreiche Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium hin.

Bei der Verfeinerung der Einkristall-Röntgenbeugungsdaten der $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Probe **24** wurde nach der Identifizierung des ScB_2C_2 -Strukturmodells (orthorhombisch; Raumgruppe $Pbam$) ein zusätzlicher Restelektronendichtepeak von $+2,87 \text{ e}/\text{\AA}^3$ beobachtet, der sich ungefähr im Zentrum der pentagonalprismatischen Lücken zwischen den $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten befindet. Dieser Restelektronendichtepeak konnte mit einem Lithiumatom mit einer partiellen Besetzung von 25,1(12)% beschrieben werden. In Analogie zum strukturverwandten ScNiB_4 ^[117] mit zweidimensionalen $[\text{B}_4]$ -Schichten (siehe Abbildung 2-10) lässt sich das Strukturmodell von $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$ somit als ein Mosaik aus $[\text{B}/\text{C}]$ -Pentagonen und Heptagonen innerhalb der 2D $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten beschreiben, in denen die kleineren Li-Kationen in die Lücken zwischen den 5-Ringen und die größeren Sc-Kationen zwischen den 7-Ringen eingebettet sind (Abbildung 2-12a, b). Die Aufweitung der Zellparameter der $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Proben ist somit eine direkte Ursache der erfolgreichen Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium. Diese Beobachtung wird durch DFT-Rechnungen bestätigt, die für eine ideale Stöchiometrie von $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$ ebenfalls eine Vergrößerung der Zellparameter (mit Ausnahme von b) mit $a = 5,2559$ Å, $b = 10,1708$ Å, $c = 3,4491$ Å und $V = 184,378 \text{ \AA}^3$ im Vergleich zu nicht-interkaliertem ScB_2C_2 mit $a = 5,1565$ Å, $b =$

10,3387 Å, $c = 3,3808$ Å und $V = 180,236$ Å³ zeigen. Die Werte der DFT-Rechnungen für Li_{0,25}ScB₂C₂ sind im Folgenden in eckigen Klammern angegeben.

| | Probe 8 | Probe 24 |
|---------------|---|--|
| Stöchiometrie | ScB _{1,989} C _{2,011} | Li _{0,25} ScB _{1,95} C _{2,05} |
| <i>a</i> | 5,2602(1) | 5,2781(3) |
| <i>b</i> | 10,1923(2) | 10,2153(6) |
| <i>c</i> | 3,4465(1) | 3,4594(2) |
| <i>V</i> | 184,779(7) | 186,522(19) |
| Occ(B1) | 0,91(3) | 0,92(3) |
| Occ(B2) | 1 | 1 |
| Occ(C1) | 1 | 1 |
| Occ(C2) | 0,93(2) | 0,87(3) |
| Occ(Li) | - | 0,251(12) |
| C1-C1 | 1,4575(11) | 1,4752(12) |
| C1-B1 | 1,5411(11) | 1,5427(12) |
| B1-B1 | 1,6544(11) | 1,6516(12) |
| B1-C2 | 1,6125(12) | 1,6161(13) |
| C2-B2 (1) | 1,5883(12) | 1,5924(13) |
| C2-B2 (2) | 1,6339(12) | 1,6386(13) |
| B2-C1 | 1,5534(12) | 1,5594(13) |

Tabelle 2-8: Vergleich der Stöchiometrie, Zellkonstanten in Å (Zellvolumen in Å³), Bor- und Kohlenstoff- bzw. Lithiumbesetzungen (Occ: *occupation*), B-B, B-C und C-C Bindungslängen in Å innerhalb der [B₂C₂]-Schichten der ScB₂C₂-Ausgangssprobe **8** und der Li_{*m*}ScB₂C₂-Probe **24**.

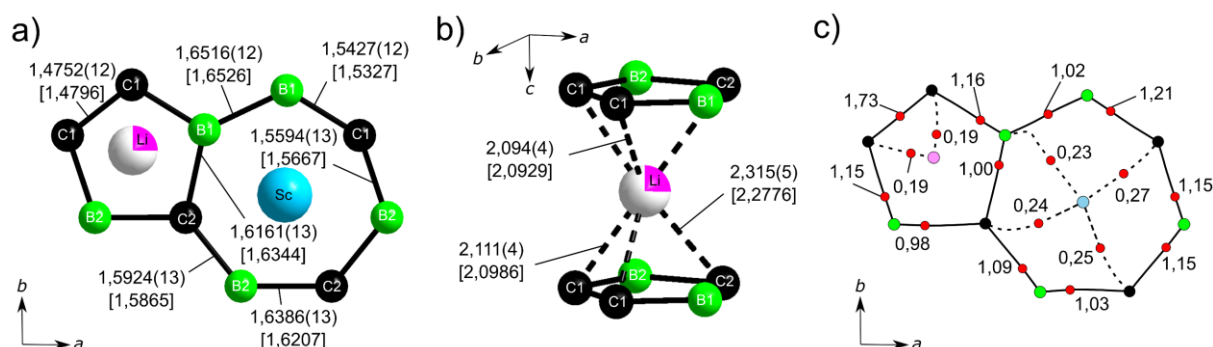


Abbildung 2-12: Ausgewählte Bindungsabstände (a) innerhalb und (b) zwischen den [B₂C₂]-Schichten der Li_{0,25}ScB_{1,95}C_{2,05}-Probe **24** in Å. Die Mischbesetzung der Bor- und Kohlenstoffatome wurde zur besseren Übersicht in den gezeigten Abbildungen vernachlässigt. Die theoretischen Werte aus einem idealisierten Modellsystem (Li_{0,25}ScB₂C₂) sind in eckigen Klammern angegeben. Die Sc-, Li-, B- und C-Atome sind in türkis, magenta, grün und schwarz gezeigt. (c) Die bindungskritischen Punkte (BPCs) des theoretischen idealisierten Modellsystems sind als geschlossene rote Kreise spezifiziert und die entsprechenden Werte der Elektronendichteverteilung, $\rho(\mathbf{r})$, sind in e/Å³ angegeben. Die Bindungspfade inner- und außerhalb der [B₂C₂]-Schichten sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien dargestellt.

Zusätzlich zu der Verfeinerung der Lithiumbesetzung im Einkristall-Röntgenbeugungsdatensatz der $Li_mScB_2C_2$ -Probe **24** wurde analog zu den bisherigen Analysen der ScB_2C_2 -Einkristalle (Kap. 2.2.1) auch bei diesem Datensatz die Besetzung der Bor- und Kohlenstoffpositionen verfeinert. Im Vergleich zwischen der ScB_2C_2 -Ausgangssprobe **8** ($ScB_{1,989}C_{2,011}$) mit der interkalierten $Li_mScB_2C_2$ -Probe **24** ($Li_{0,25}ScB_{1,95}C_{2,05}$) wird eine gute Übereinstimmung der Bor- und Kohlenstoff-Zusammensetzung beobachtet (Tabelle 2-8). Die beiden Atompositionen B1 und C2 sind bei beiden Einkristallen in etwa gleich mischbesetzt (B1: 0,91(3) bei Probe **8** und 0,92(3) für Probe **24**; C2: 0,93(2) für Probe **8** und 0,87(3) für Probe **24**) während die Atompositionen B2 und C1 bei beiden Proben keinerlei Mischbesetzungen aufweisen. Es kommt somit zu keiner Veränderung der [B/C]-Fehlordnung und der Nichtmetallstöchiometrie in ScB_2C_2 durch die Lithiumaufnahme des Wirtsgitters. Allerdings verändert sich die Valenzelektronenzahl VEC von 4,25 (Probe **8**) auf 4,33 (Probe **24**) und zeigt somit erneut die hohe Bereitschaft von ScB_2C_2 Elektronen aufzunehmen (vergleiche hierzu auch Tabelle 2-3 in Kap. 2.2.1). Auch bei β -rhomboedrischen Bor wird eine partielle Besetzung einer Borposition beobachtet, die sich durch die Lithiumaufnahme des Wirtsgitters nicht verändert.^[39]

Bei einer genaueren Betrachtung des $Li_{0,25}ScB_{1,95}C_{2,05}$ -Strukturmodells (Probe **24**) zeigt sich, dass es zu einer Verschiebung der interkalierten Li-Atome innerhalb der pentagonalen Prismen zwischen den $[B_2C_2]$ -Schichten kommt. Die $Li \cdots C1$ Bindungsabstände von 2,096(4) [2,0929] Å und 2,111(4) [2,0986] Å sind signifikant kürzer als der entsprechende $Li \cdots C2$ Abstand von 2,315(5) [2,2776] Å (Abbildung 2-12b). Diese Beobachtung deutet auf eine η^2 -Koordination der C1-C1 Bindung durch das Lithium hin.^[130] Tatsächlich zeigt die topologische Analyse der theoretischen Ladungsdichte zwei $Li \cdots C1$ Bindungspfade (Abbildung 2-12c) und die C_2Li -Einheit (Probe **24**) weist im Vergleich zur nicht-interkalierten ScB_2C_2 -Ausgangssprobe **8** ($d(C1-C1) = 1,4575(11)$ [1,4491] Å) eine längere C1-C1 Bindung von 1,4752(12) [1,4661] Å auf. Die längere C1-C1 Bindung bei Probe **24** wird durch die Lithiumkoordination und einen $Li \rightarrow \pi(C=C)^*$ Ladungstransfer in die anti-bindenden π -Orbitale der Dicarbido-Einheiten verursacht. Eine Verlängerung der C-C Bindung durch die Interkalation wird auch bei der Lithiumaufnahme von Graphit beobachtet, wo es zu einer vergleichbar großen Zunahme der C-C Bindung von 1,420 [1,415] Å auf 1,441 [1,430] Å kommt.^[132] Eine leicht unterschiedliche Verschiebung der Zwischenschichtatome wird im zu ScB_2C_2 strukturverwandten BeB_2C_2 beobachtet, bei der es zu einer η^6 , η^1 -Koordination der Berylliumatome zwischen den $[B_2C_2]$ -Schichten kommt (Abbildung 2-2b).^[115] Bei der Betrachtung der B-C Bindungen innerhalb der $[B_2C_2]$ -Schichten im $Li_{0,25}ScB_{1,95}C_{2,05}$ -Strukturmodell (Probe **24**) zeigt sich, dass es lediglich zu minimalen Vergrößerungen der Bindungen durch die Interkalation mit Lithium kommt, wobei die C2-B2 (1) Bindung (kürzere der beiden C2-B2 Bindungen) von 1,5883(12) [1,5794] Å auf 1,5924(13) [1,5865] Å die größte Veränderung aufzeigt (Tabelle 2-8). Die B1-B1 Bindung verkürzt sich hingegen minimal von 1,6544(11) [1,6759] Å auf 1,6516(12) [1,6526] Å.

Die topologische Analyse der Elektronendichte von $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$ zeigt auch, dass die Scandiumatome innerhalb der 7-Ringe Bindungspfade zu allen Kohlenstoffatomen bilden (Abbildung 2-12c). Bindungspfade zu den elektropositiveren B-Atomen werden entweder nicht ausgebildet oder sind wie im Falle von $\text{Sc}\cdots\text{B1}$ nahe an einer Bindungskatastrophe, was durch stark gekrümmte Bindungspfade in Erscheinung tritt.^[124] Die $\text{Sc}\cdots\text{Li}$ Abstände in Probe **24** ($\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$) betragen 2,623(7) Å, 2,655(6) Å, 2,861(6) Å und 2,852(7) Å und sind kürzer als die $\text{Sc}\cdots\text{Ni}$ Abstände (2,923(1) – 3,018(1) Å) im strukturverwandten ScNiB_4 , in dem sich die Scandium- und Nickelatome zwischen den $[\text{B}_4]$ -Schichten in den heptagonalen bzw. pentagonalen Lücken befinden.^[117] Die $\text{Sc}\cdots\text{Sc}$ Abstände in Probe **24** vergrößern bzw. verkleinern sich minimal durch die Lithiumaufnahme des ScB_2C_2 -Wirtsgitters von 3,3604(3) Å (Probe **8**) auf 3,3701(3) Å bzw. von 3,3446(3) Å (Probe **8**) auf 3,3405(3) Å. Für ScNiB_4 werden noch kürzere (3,272(1) Å) bzw. deutlich längere $\text{Sc}\cdots\text{Sc}$ Abstände beobachtet (3,655(1) Å und 3,678(1) Å).^[117]

Die Lithiumatome im Strukturmodell von Probe **24** befinden sich in den pentagonalen Prismen zwischen den $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten. Da jeweils zwei Pentagone im ScB_2C_2 -Strukturmodell nebeneinander vorliegen, käme es bei einer Lithiumbesetzung von $x > 0,5$ in $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ zu sehr kurzen Li-Li Abständen (basierend auf dem Strukturmodell von Probe **24** ohne zusätzliche Vergrößerung der Zellparameter): $d(\text{Li-Li}) = 1,885(9)$ Å. Im Vergleich zur kürzesten Li-Li Bindung in elementarem Lithium von 3,0398 Å^[133] scheint der höchst mögliche Interkalationsgrad von $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ somit bei $x = 0,5$ zu liegen. Auch für das zu Probe **24** strukturverwandte ScNiB_4 , bei dem alle Pentagone von Nickel besetzt sind, werden deutlich längere $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ Abstände von 2,531(1) Å beobachtet.^[117] Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass die Einwaage der Probe **24** bei „ LiScB_2C_2 “ lag und effektiv lediglich $\frac{1}{4}$ des zur Verfügung stehenden Lithiums in das ScB_2C_2 -Wirtsgitter interkaliert werden konnte. Das verbleibende Lithium bildet Fremdphasen, die im Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung 2-11) deutlich zu erkennen sind. Um zu überprüfen, ob die pentagonal-prismatischen Lücken des ScB_2C_2 -Wirtsgitters auch von anderen Atomen besetzt werden können, wurde ein Interkalationsansatz mit Natrium bei 800°C (Probe **28**; Einwaage: NaScB_2C_2 .) durchgeführt. Beim Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme vor und nach der Temperaturbehandlung werden keine Anzeichen für eine erfolgreiche Natriumaufnahme des Wirtsgitters (keine 2θ -Verschiebung der Hauptreflexe) oder die Bildung von Fremdphasen beobachtet und eine Interkalation wird ausgeschlossen.

In Anlehnung an die große strukturelle Ähnlichkeit von ScB_2C_2 zu ScNiB_4 ^[117] wurden zusätzlich über Festkörpersynthesen im elektrischen Lichtbogenofen die Probenansätze $\text{ScNi}_y\text{B}_2\text{C}_2$ mit $y = 0,1$ und 1 (Probe **29** und Probe **30**) hergestellt. Auch hier lassen sich keine 2θ -Verschiebungen der ScB_2C_2 -Hauptreflexe im Pulver-Röntgendiffraktogramm im Vergleich zu einer ScB_2C_2 -Probe erkennen und mit ansteigendem Ni-Gehalt y erhöht sich die Bildung von Nickel-reichen Fremdphasen. Es scheint also, dass unter den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Synthesebedingungen (für Details siehe Kap. 4.1.3) lediglich die relativ kleinen Lithiumatome in das ScB_2C_2 -Wirtsgitter eingebracht werden können.

Um den Zusammenhang zwischen dem Zellvolumen V und dem Lithiuminterkalationsgrad x in den $Li_xScB_2C_2$ -Proben genauer zu untersuchen, wurden von Priv. Doz. Dr. Georg Eickerling quantenmechanische Geometrieoptimierungen mit $VASP^{[134-136]}$ (für Details siehe Kap. 4.10) basierend auf den Einkristall-Diffraktionsdaten von Probe **24** ($Li_{0,25}ScB_{1,95}C_{2,05}$) für die Interkalationsgrade $Li_xScB_2C_2$ mit $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ und 1 durchgeführt. Die theoretischen Zellvolumina V (Abbildung 2-13, schwarze Quadrate) zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen $V(x = 0) = 184,603 \text{ \AA}^3$ und $V(x = 1) = 195,284 \text{ \AA}^3$. Analog wurden die Zellvolumina der ScB_2C_2 -Probe **8** und $Li_{0,25}ScB_2C_2$ -Probe **24** gegen einen Li-Anteil von 0 bzw. 0.251(12) aufgetragen (Abbildung 2-13, blaue Rauten) und ebenfalls eine lineare Anpassung durchgeführt. Die Steigung der beiden linearen Anpassungen ist im experimentellen Fall flacher und zeigt für Probe **24** nur eine geringe Abweichung von ca. 0,5% im Vergleich zum berechneten Volumen. Selbst für den Extremfall von $x = 1$, also einer vollständigen Interkalation aller pentagonal-prismatischen Lücken des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium, kommt es lediglich zu einem Volumenunterschied von 1,9% zwischen der experimentellen (Abbildung 2-13: rote Linie) und der theoretischen linearen Anpassung (Abbildung 2-13: grüne Linie).

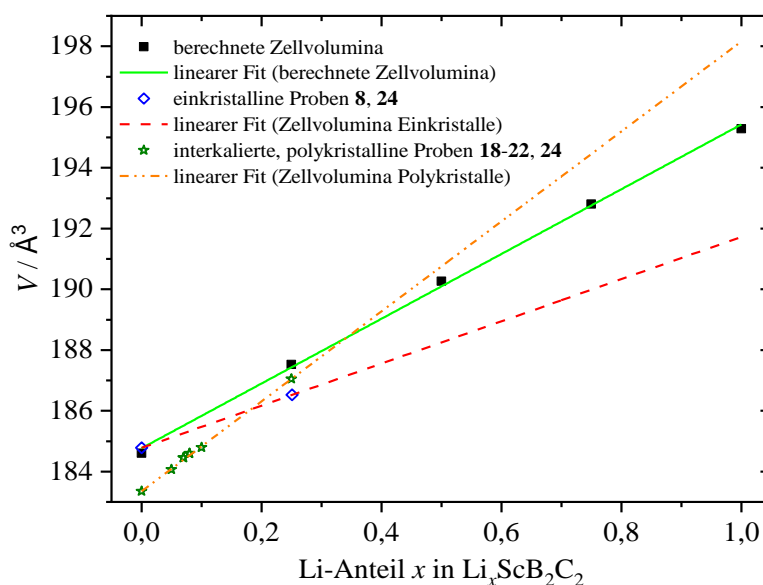


Abbildung 2-13: Auftragung der berechneten und experimentell bestimmten Zellvolumina $V (\text{\AA}^3)$ gegen den Interkalationsgrad x in $Li_xScB_2C_2$. Für die berechneten (schwarze Quadrate) und die mittels Einkristall- (blaue Rauten) und Pulver-Röntgendiffraktionsstudien (grüne Sterne) erhaltenen Zellvolumina wurden jeweils lineare Anpassungen vorgenommen (grüne, rote und orange Linien). Die Li-Anteile der polykristallinen $Li_xScB_2C_2$ -Proben wurden mit einer experimentellen Anpassung (orange Linie) abgeschätzt (siehe Text).

Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen den Zellvolumina V und dem Interkalationsgrad x werden die über Profilverfeinerungen mit der Le Bail Methode an den Pulver-Röntgenbeugungsstudien erhaltenen Zellvolumina der $Li_xScB_2C_2$ -Interkalationsproben **18 – 24** (Abbildung 2-13: grüne Sterne)

mit einer weiteren linearen Anpassung (orange Linie) korreliert. Hierfür wurde das Zellvolumen der ScB_2C_2 -Probe **27** als $x = 0$ und der Probe **24** als $x = 0,25$ definiert. Es zeigt sich für die im Lithiumfluss behandelten $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Proben **18** – **23** eine Erhöhung des Zellvolumens im Vergleich zur ScB_2C_2 -Ausgangssprobe **27**. Ein geringer Interkalationsgrad x mit Lithium von bis zu 0,1 (Probe **19**) in das ScB_2C_2 -Wirtsgitter kann angenommen werden. Diese Herleitung der Lithiumanteile in den polykristallinen $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Proben **18** – **23** sollte allerdings nur als Abschätzung interpretiert werden und dient nicht zur genauen Vorhersage des tatsächlichen Lithiumanteils in den untersuchten polykristallinen $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Proben. Eine genauere Betrachtung weiterer $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Einkristalle mit unterschiedlichen x -Werten war aufgrund der schlechten Kristallqualität bisher nicht möglich. Darüber hinaus ist der Nachweis von geringen Lithiumkonzentrationen durch Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien wegen der geringen Elektronenzahl des Lithiums sehr schwierig. Trotzdem bestätigen die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Ergebnisse eine erfolgreiche Interkalation der pentagonal-prismatischen Lücken des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium und stellen somit das erste bimetallische Hetero-Metalloccen mit eingebetteten Lithium- und Scandiumatomen dar.

2.3.2 Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien an $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$

Die Interkalation von Lithium in das Wirtsgitter von ScB_2C_2 wurde zusätzlich durch Festkörper-NMR- (*nuclear magnetic resonance*) Spektroskopiestudien der $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$ -Probe **24**, die den größten Li-Gehalt zeigt, untersucht. Die Charakterisierungen und Auswertungen der Daten wurde von Prof. Dr. Leo van Wüllen und Herrn M. Ed. Jan Gerrit Schiffmann (beide Universität Augsburg) durchgeführt und bereits veröffentlicht.^[125]

Das ^7Li -MAS- (*magic-angle spinning*) NMR-Spektrum der $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$ -Probe **24** ist in Abbildung 2-14a dargestellt und zeigt zwei unterschiedliche Lithiumumgebungen in der untersuchten Probe. Das tieffeldverschobene Signal bei 43 ppm trägt zu 54% zur gesamten Signalintensität bei, während das Signal bei -1 ppm einen Anteil von 46% besitzt. Das Signal bei 42 ppm wird probeweise dem Li-Nukleus zugeordnet, der in das ScB_2C_2 -Wirtsgitter interkaliert ist, und das zweite Signal (-1 ppm), basierend auf dem Wert der isotropen chemischen Verschiebung,^[40] der Verbindung LiBC oder LiOH. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde ein ^7Li - $\{^{45}\text{Sc}\}$ -REAPDOR- (*rotational echo adiabatic passage double resonance*) Experiment durchgeführt, das es erlaubt die An- oder Abwesenheit der heteronuklearen Dipolkopplung zwischen dem ^7Li - und dem ^{45}Sc -Nukleus zu untersuchen (Abbildung 2-14b). Für Details zu dieser Messmethode wird an dieser Stelle auf die Literatur^[137,138] verwiesen. Grundsätzlich werden die Ergebnisse eines rotorsynchronisierten Spin-Echo-Experiments des beobachteten (S) Nukleus (in diesem Fall ^7Li), das die vollständige Echo-Intensität S_0 definiert, mit den resultierenden Spektren aus einem heteronuklearen Dipolkopplungsexperiment zwischen dem Nukleus S und I (in diesem Fall ^{45}Sc) verglichen. Durch einen langen Puls, typischerweise ein Drittel der Rotorfrequenz, auf dem I-

Kanal wird die heteronukleare Dipolkopplung zwischen S und I wieder erzeugt. Die Differenz der Spektren aus den beiden Experimenten beinhaltet ausschließlich den Anteil des ^7Li -Nukleus, der durch die Dipolkopplung mit dem ^{45}Sc -Nukleus beeinflusst ist. Die Größenordnung des REAPDOR-Effekts ist von der Stärke der Dipolkopplung und der Dipolentwicklungszeit abhängig, wobei die letztere durch die Anzahl der Rotorzyklen und die Drehfrequenz kontrolliert werden kann.

Die so erhaltenen Spektren der $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$ -Probe **24** für eine Dipolentwicklungszeit von 0,2 ms und 0,33 ms sind in Abbildung 2-14b und c gezeigt. Es ist klar erkennbar, dass das Signal bei 42 ppm einen REAPDOR-Effekt erfährt und somit die Anwesenheit der ^7Li - ^{45}Sc -Dipolkopplung darstellt. Das Signal bei -1 ppm zeigt keinen Einfluss durch das REAPDOR-Experiment und unterstützt somit die Zuweisung zu einer Sc-freien Verbindung, z.B. LiBC oder Lithiumhydroxid. Somit bestätigen auch die ^7Li -Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien die erfolgreiche Interkalation von Lithium in das ScB_2C_2 -Wirtsgitter der Probe **24**.

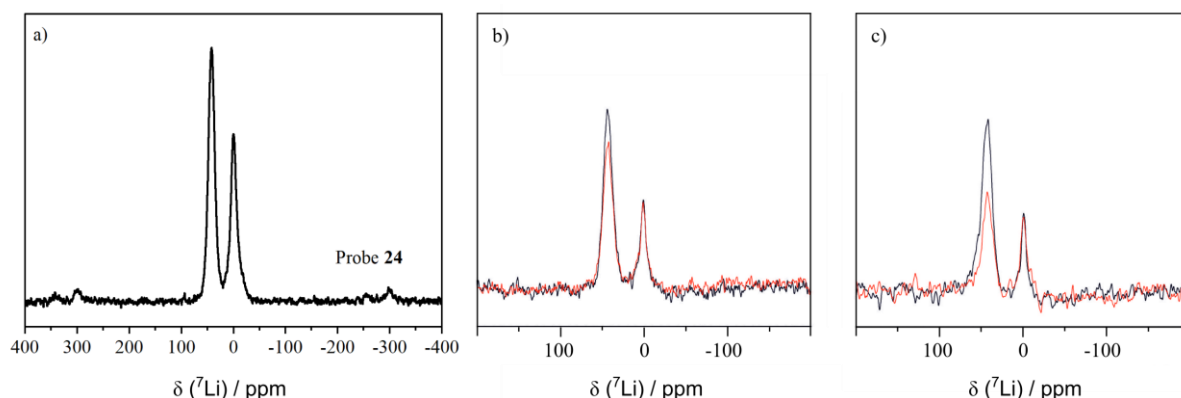


Abbildung 2-14: (a) ^7Li -MAS-NMR-Spektrum der $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$ -Probe **24**, aufgenommen bei 35 kHz in einem 7 T Magneten mit einer Verzögerung von 200 s, einer 90° -Pulslänge von $2,5 \mu\text{s}$ und einer Summe von 64 Scans. (b, c) ^7Li - $\{^{45}\text{Sc}\}$ -REAPDOR-Spektren der $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$ -Probe **24** für Dipol-entstehungszeiten von 0,2 ms (b) und 0,33 ms (c), sowohl ohne (schwarz) als auch mit (rot) Dephasierungspuls des ^{45}Sc -Kanals. Die Spektren wurden bei 11,4 T mit einer Rotationsfrequenz von 30 kHz, einer Verzögerung von 250 s und einem 90° -Pulse mit $4,5 \mu\text{s}$ für ^7Li aufgenommen.

2.3.3 Magnetische Studien an $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$

Zur Überprüfung, ob es durch die Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium zur Indizierung eines supraleitenden Übergangs kommt, wurden die magnetischen Eigenschaften der Probe **24** (Stöchiometrie laut Einkristall-Röntgenbeugungsstudie: $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$) bei einem geringen äußeren Magnetfeld (0,5 mT) charakterisiert (für Details siehe Kap. 4.7). Das magnetische Signal der Probe **24** ist dabei kleiner als der Auflösungsbereich des verwendeten SQUID-Magnetometers ($M < 10^{-6}$ emu) und supraleitendes Verhalten oberhalb von 2 K kann somit aufgrund eines fehlenden diamagnetischen Proben-signals ausgeschlossen werden.

Die temperaturabhängigen Messungen der molaren Suszeptibilität, $\chi(T)$, der ScB_2C_2 -Probe **8** und der Probe **24** bei einem äußeren Magnetfeld von 1 T sind in Abbildung 2-15a gezeigt. Beide Proben besitzen geringe $\chi(T)$ -Werte von ca. $55 \cdot 10^{-6}$ emu/mol (Probe **8**) bzw. $130 \cdot 10^{-6}$ emu/mol (Probe **24**) und weisen ein Curie-Weiss-Verhalten mit abnehmender Temperatur auf. Der lineare Anstieg von $\chi(T)$ beider Proben zwischen 300 K und 20 K lässt sich durch geringe isolierte Eisenverunreinigungen (100 bis 1000 ppm) erklären, wobei innerhalb des Wirtsgitters durch die Fe-Atome ein magnetisches Moment induziert wird.^[139] Dieses Phänomen wird als *giant magnetic moment* bezeichnet und wird auch bei geringen Fe-Verunreinigungen in Übergangsmetallen beobachtet.^[140,141] Die geringen Eisenmengen werden vor allem durch das Ausgangselement Bor (400 ppm Fe, Analysezertifikat des Herstellers) in die $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Proben eingebracht. Mit ansteigendem Fe-Anteil in den $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Proben wird der $\chi(T)$ -Anstieg steiler und beginnt bereits bei höheren Temperaturen.^[140] Der $\chi(T)$ -Anstieg unterhalb von 20 K ist auf ein Curie-Weiss-Verhalten zurückzuführen.

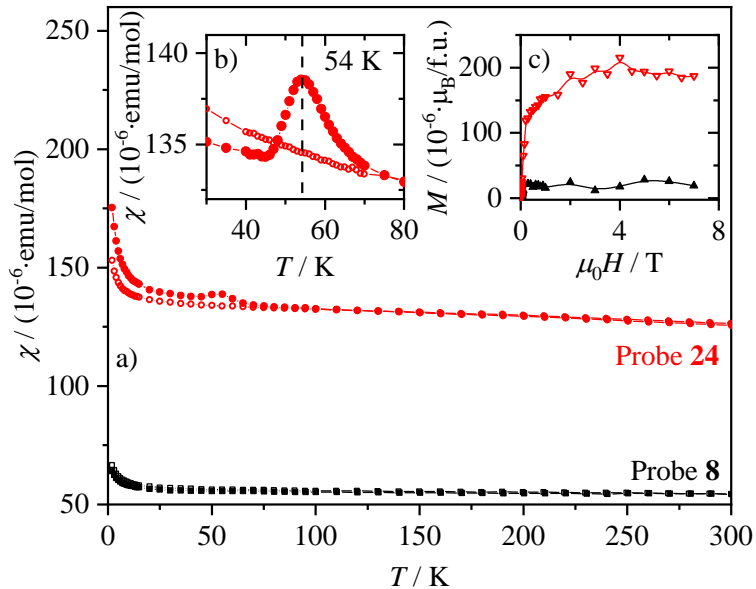


Abbildung 2-15: (a) Vergleich der temperaturabhängigen molaren Suszeptibilität, $\chi(T)$, der ScB_2C_2 -Ausgangsprobe **8** (schwarze Quadrate) und der $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$ -Probe **24** (rote Kreise), gemessen bei einem äußeren Magnetfeld von 1 T. (b) Vergrößerter Temperaturbereich zwischen 35 K und 80 K einer $\chi(T)$ -Messung mit kleineren Temperaturinkrementen der Probe **24** mit einer hervorgehobenen Anomalie bei 54 K. Die Aufwärm- und Abkühlkurven sind in gefüllten bzw. leeren Symbolen in (a) und (b) dargestellt. (c) Magnetisierungen M der Probe **8** (gefüllte schwarze Dreiecke) und Probe **24** (leere rote Dreiecke) zwischen 0 T und 7 T bei einer konstanten Temperatur von 2 K.

Bei Probe **24** ist in der $\chi(T)$ -Aufwärmmessung von 2 K bis 300 K (Abbildung 2-15a, gefüllte rote Kreise) eine Anomalie bei ca. 55 K zu erkennen. Auch eine Magnetisierungsmessung mit kleineren Temperaturinkrementen (Abbildung 2-15b) zeigt eine scharfe Anomalie mit einem Maximum bei 54 K in der $\chi(T)$ -Aufwärmmessung, während keinerlei Peak in der Abkühlmessung (Abbildung 2-15b, leere

rote Kreise) zu sehen ist. Für kleine Interkalationsgrade (Proben **18** – **22**, siehe Abbildung A-10a – c im Anhang) wird eine solche Anomalie hingegen nicht beobachtet. Bei einer Li_mScB_2 -Probe (Probe **31**), die mit ScB_2 -Pulver (Probe **32**) und elementarem Lithium in flüssigem Ammoniak hergestellt wurde, ist eine zu Probe **24** vergleichbare Anomalie bei 55 K zu sehen (Abbildung A-9a im Anhang). Bei Probe **31** wird allerdings keine 2θ -Verschiebung der Reflexpositionen im Pulver-Röntgendiffraktogramm (Abbildung A-9b im Anhang) und die Bildung von Fremdphasen (Li_2NH , $LiNH_2$, NH_3) beobachtet. Trotzdem ist es möglich, dass geringe Konzentrationen von freien Lithiumionen in der Li_mScB_2 -Probe **31** vorliegen und die Anomalie bei 55 K hervorrufen. Ein ähnliches Phänomen wird beispielsweise bei in einer SiO_2 -Matrix eingebetteten Re_2O_3 -Nanopartikeln beobachtet und mit superparamagnetischem Verhalten verglichen.^[142] Eine Zuordnung des $\chi(T)$ -Verhaltens der $Li_xScB_2C_2$ -Probe **24** und der Li_mScB_2 -Probe **31** zu einer bestimmten magnetischen Ordnung war bisher allerdings nicht möglich. Eine genauere Untersuchung des magnetischen Phänomens setzt die Synthese von großen $Li_xScB_2C_2$ -Einkristallen voraus, um zum einen den Einfluss einer Fremdphase auf die magnetischen Eigenschaften auszuschließen und zum anderen den geringen Magnetismus der $Li_xScB_2C_2$ -Proben einwandfrei zu messen.

Neben dem vergleichbaren $\chi(T)$ -Verhalten (Abbildung 2-15a) der ScB_2C_2 -Ausgangsprobe **8** und der $Li_{0,25}ScB_{1,95}C_{2,05}$ -Probe **24**, zeigt die Probe **24** einen größeren temperaturabhängigen Paramagnetismus (TIP: *temperature independent paramagnetism*). Eine ähnliche Beobachtung wird auch für die Li-Aufnahme von MgB_2C_2 mit einer Stöchiometrie von $(Mg_{0,5}Li_{0,8})B_2C_2$ gemacht, eine Anomalie bei ungefähr 55 K wird nicht beobachtet.^[35] Die Synthese von $(Mg_{0,5}Li_{0,8})B_2C_2$ wird bei ähnlichen Reaktionsbedingungen (1140°C in Ta-Zellen) durchgeführt und das entsprechende Pulver-Röntgendiffraktogramm zeigt sehr intensive Zusatzreflexe im Vergleich zur Ausgangsphase MgB_2C_2 .^[35] Bei der Bestimmung eines effektiven magnetischen Moments, μ_{eff} , der ScB_2C_2 - und der $Li_xScB_2C_2$ -Probe (**8** und **24**) mit einem linearen Fit des Hochtemperaturbereichs (100 K – 300 K) in einer $(1/\chi \text{ vs. } T)$ -Auftragung (siehe Kap. 4.7) erhöht sich μ_{eff} von 0,18 μ_B (Probe **8**) auf 0,64 μ_B (Probe **24**). Auch für die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} (Abbildung 2-15c) wird für Probe **24** ein höherer Wert (ca. $195 \cdot 10^{-6} \mu_B/\text{f.u.}$) als für Probe **8** (ca. $20 \cdot 10^{-6} \mu_B/\text{f.u.}$) beobachtet. Somit erhöht sich der magnetische Anteil innerhalb der Probe **24** durch die Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium und stellt neben den Röntgenbeugungsstudien (Kap. 2.3.1) und den Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien (Kap. 2.3.2) einen weiteren Beweis der erfolgreichen Interkalation dar.

Neben der Interkalation von ScB_2C_2 mit Lithium wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit auch die Interkalation der strukturverwandten RB_2C_2 -Phasen untersucht, die im LaB_2C_2 -Strukturtyp^[11,14] kristallisieren. Im LaB_2C_2 -Strukturtyp^[11,14] liegen quadratisch-prismatische Lücken vor, in die Lithium interkaliert werden könnte. Hierfür wurden die polykristallinen RB_2C_2 -Proben mit $R = Y, Lu$ und Dy im elektrischen Lichtbogenofen hergestellt und in Anlehnung an die $Li_mScB_2C_2$ -Proben (siehe Kap. 4.1.3) bei 800°C in flüssigem Lithium synthetisiert (Proben **35** – **41**). Beim Vergleich der Pulver-Diffraktogramme der $Li_mRB_2C_2$ -Proben mit den jeweiligen RB_2C_2 -Ausgangsproben wird keine 2θ -Verschiebung

der Hauptreflexe beobachtet. Für die beiden supraleitenden Phasen YB_2C_2 ($T_c = 1,0 \text{ K}^{[34]}$) und LuB_2C_2 ($T_c = 2,4 \text{ K}^{[33]}$) ist bei temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierung kein Einfluss (z.B. Erhöhung von T_c) einer möglichen Lithiumaufnahme des jeweiligen Wirtsgitters zu sehen. Auch die antiferroquadrupolare Ordnung in DyB_2C_2 ($T_Q = 24,7 \text{ K}^{[28]}$) bleibt durch die Temperaturbehandlung in flüssigem Lithium unverändert. Eine Interkalation der quadratisch-planaren Prismen in den RB_2C_2 -Phasen mit Lithium ist unter den durchgeführten Synthesebedingungen somit auszuschließen.

2.4 Zusammenfassung

In Kapitel 2 wurden die strukturellen Eigenschaften des niederdimensionalen Metallborocarbids ScB_2C_2 diskutiert, das innerhalb der RB_2C_2 -Phasen mit $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ein Alleinstellungsmerkmal bezüglich der Kristallstruktur (orthorhombisch; Raumgruppe $Pbam$) und der strukturellen Anordnung der Nichtmetalle ($[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Netzwerke aus Pentagonen und Heptagonen) besitzt (Kap. 2.1, Abbildung 2-3). Aufbauend auf den großen Abweichungen der Zellparameter der experimentellen Daten aus der Literatur ($a = 5,175(5) \text{ \AA}$; $b = 10,075(7) \text{ \AA}$; $c = 3,440(5) \text{ \AA}$)^[10] im Vergleich zu den theoretischen Werten ($a = 5,268 \text{ \AA}$; $b = 10,162 \text{ \AA}$; $c = 3,495 \text{ \AA}$)^[26] fokussierte sich die Analyse der ScB_2C_2 -Kristallstruktur in der vorliegenden Arbeit auf das *Coloring Problem* innerhalb der $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten in diesem Metallborocarbid (Kap. 2.2). Die Verteilung der Bor- und Kohlenstoffatome in den zweidimensionalen Nichtmetallschichten wurde mit Hilfe von hochauflösenden Einkristall-Röntgenbeugungsstudien an verschiedenen ScB_2C_2 -Proben (**1** – **10**) untersucht und bestätigt die von Smith *et al.*^[10] beschriebene Anordnung, bei der es zu einer Reduzierung der Anzahl der homoatomaren (B-B, C-C) Bindungen kommt (Kap. 2.2.1). Zusätzlich wird ein großer Phasenbereich mit Stöchiometrien von $\text{ScB}_y\text{C}_{4-y}$ mit $y = 1,05 - 2,13$ beobachtet, wobei eine Bor-Unterstöchiometrie ($y < 2$) bevorzugt auftritt (Probe **1** – **9**) und die verschiedenen Bor- und Kohlenstoffpositionen eine Fehlbesetzung aufweisen. Während für $y \leq 1,8$ (Probe **1** – **7**) eine Mischbesetzung der B1- und der B2-Atomposition mit Bor und Kohlenstoff auftritt, sind C1 und C2 ausschließlich mit Kohlenstoff besetzt. Für $y > 1,8$ (Probe **8** – **10**) ist eine Veränderung der Fehlordnung zu sehen, wobei die B1 und die C2-Positionen fehlbesetzt sind und die B2 und C1-Positionen keine Mischbesetzung aufweisen.

Die Mischbesetzung der B1- und C2-Atompositionen der Probe **9** wird zusätzlich durch Elektronendichtestudien mit der anschließenden Analyse der Feinstruktur des Laplacian der Elektronendichteverteilung, $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, bestätigt und zeigt eindeutig die Bildung einer Majoritäts- und einer Minoritätsphase (Kap. 2.2.2). Während in der Majoritätsphase (ca. 87%) die B- und C-Verteilung beobachtet wird, die bereits von Smith *et al.*^[10] beschrieben wurde, kommt es in der Minoritätsphase zur Bildung von Polyacetylen-artigen C-Ketten und der U-förmigen Anordnung der Boratome. Auch Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien (Kap. 2.2.3) an $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben (Probe **9** und **10**) bestätigen die Mischbesetzung

der Nichtmetallatompositionen der $[B_2C_2]$ -Schichten im ScB_2C_2 -Strukturmodell, die zu einer Kombination aus einer Majoritäts- und einer Minoritätsphase führen.

Aufgrund der hohen Phasenbreite (ScB_yC_{4-y} mit $y = 1,05 - 2,13$) und der strukturellen Verwandtschaft des ScB_2C_2 -Strukturmodells zu $ScNiB_4$ (YCrB₄-Strukturtyp: Bor-Pentagone und Heptagone)^[117] wurde in Kapitel 2.3 die Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium untersucht. Für $Li_mScB_2C_2$ -Probenansätze (Probe **18** – **25**), die in geschlossenen Tantalampullen bei 800°C bzw. 1000°C hergestellt wurden, zeigen sich in den entsprechenden Pulver-Röntgendiffraktogrammen 2θ -Verschiebungen der ScB_2C_2 -Hauptreflexe zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zur ScB_2C_2 -Ausgangssprobe. Zusätzlich wurde ein qualitativ hochwertiger Einkristall aus der $Li_mScB_2C_2$ -Probe **24** (Lithium-Einwaage: $m = 1$; Reaktionstemperatur: 1000°C) extrahiert, bei dem das Vorhandensein von Elektronendichte innerhalb der pentagonalen Prismen zwischen den $[B_2C_2]$ -Schichten auf eine Lithiumaufnahme des ScB_2C_2 -Wirtsgitters von 0,251(12) spricht (Kap. 2.3.1). Die Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium wird zusätzlich durch Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien an der Probe **24** bestätigt (Kap. 2.3.2). Die Lithiumaufnahme von ScB_2C_2 führt außerdem zu einer Erhöhung des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) bei hohen Magnetfeldern (1 T) im Vergleich zu ScB_2C_2 (Kap.2.3.3) und ein supraleitender Übergang bei niedrigen Magnetfeldern (0,5 mT) wird bei Probe **24** oberhalb von 2 K nicht beobachtet.

Die Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium wurde somit im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgreich bei hohen Temperaturen durchgeführt. Die synthetisierte $Li_mScB_2C_2$ -Phase stellt dabei das erste bimetallische Hetero-Metalloen mit eingebetteten Lithium- und Scandiumatomen dar und unterstreicht somit die hohe Bereitschaft von ScB_2C_2 Elektronen aufzunehmen (ScB_yC_{4-y} mit $y = 1,05 - 2,13$; Kap. 2.2).

3 Die Verbindungsklasse der niederdimensionalen Metallcarbide $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation (Kapitel 2) wurde zunächst die Kolorierung der zweidimensionalen (2D) Nichtmetallschichten des Metallborocarbids ScB_2C_2 untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde anschließend die Interkalation des ScB_2C_2 -Wirtsgitters mit Lithium beschrieben und der Einfluss einer Lithiumaufnahme des Wirtsgitters auf die magnetischen Eigenschaften diskutiert.

Der zweite Teil der vorliegenden Dissertation befasst sich mit dem binären Phasendiagramm der niederdimensionalen Metallcarbide $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ und deren physikalischen Eigenschaften. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden, nach einer aktuellen Literaturübersicht zum quasi-eindimensionalen (quasi-1D) Supraleiter Sc_3CoC_4 , die physikalischen Eigenschaften von Sc_3CoC_4 -Einkristallen anhand von temperaturabhängigen Messungen des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, sowie neue Synthesemethoden für Sc_3CoC_4 -Einkristalle diskutiert. Anschließend werden Substitutionsreihen auf den unterschiedlichen Atompositionen der Form $\text{Sc}_{3-x}T'_x\text{Co}_{1-y}T'_y\text{C}_{4-z}M_z$ und deren Auswirkungen auf die supraleitenden Eigenschaften der Ausgangsverbindung Sc_3CoC_4 untersucht, um das binäre Phasendiagramm dieses niederdimensionalen Metallcarbids detaillierter zu erschließen. Insbesondere wird hierbei auch auf die $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopensubstitution $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}_{1-x}^{13}\text{C}_x)_4$ (Kap. 3.3.3) und die Cobaltsubstitutionsreihe mit Mangan (Kap. 3.4: $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}_4$) genauer eingegangen.

3.1 Der quasi-eindimensionale Supraleiter Sc_3CoC_4

Das ternäre Metallcarbid Sc_3CoC_4 wurde zum ersten Mal 1986 von Tsokol' *et al.*^[42] über elektrische Lichtbogenofensynthesen dargestellt und kristallisiert bei Raumtemperatur im orthorhombischen Kristallsystem (**HT**-Phase; Raumgruppe *Immm*; $a = 3,3933(1) \text{ \AA}$, $b = 4,3727(1) \text{ \AA}$, $c = 11,989(3) \text{ \AA}$ ^[42]). Innerhalb einer Sc-Matrix sind die Co-Atome über 2 C_2 -Einheiten miteinander verbunden und bilden entlang der kristallographischen b -Richtung quasi-1D $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten (Abbildung 3-1a). Die Co-C und C-C Bindungsabstände betragen $2,0886(4) \text{ \AA}$ bzw. $1,4539(8) \text{ \AA}$ und weisen im Fall des Kohlenstoffabstands auf eine Zwischenform zwischen einer C-C Einfach- ($1,54 \text{ \AA}$) und C=C Doppelbindung ($1,34 \text{ \AA}$) hin.^[124] Die topologische Analyse der auf hochaufgelösten Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien basierenden Elektronendichteverteilung, $\rho(\mathbf{r})$, und DFT-Bandstrukturberechnungen zeigen, dass die $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten nicht isoliert in der Sc-Matrix vorliegen.^[124] Es kommt zu diskreten Sc-C Bindungen mit teilweise kovalentem Bindungscharakter, wobei die Sc(1)-Atome seitliche Bindungen mit den C_2 -Einheiten bei einem Abstand von $2,3761(3) \text{ \AA}$ eingehen, während seitliche und direkte Koordinati-

onen der Sc(2)-Atome bei Sc(2)-C Bindungsabständen von 2,3576(4) Å beobachtet werden. Die Bindungen der beiden kristallographisch unabhängigen Sc-Atome der asymmetrischen Einheitszelle mit den C_2 -Einheiten sind im Vergleich zur kovalenten Co-C Bindung der $[\text{CoC}_4]$ -Einheit schwächer.^[124]

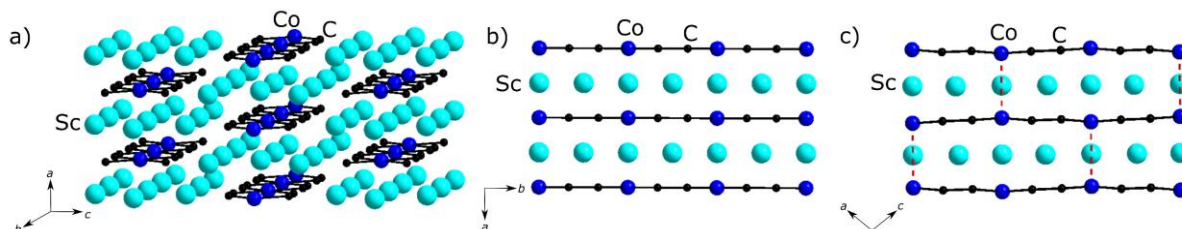


Abbildung 3-1: Kugel-Stab-Modell von (a, b) der Hochtemperaturphase (**HT**-Phase; orthorhombisch; Raumgruppe *Immm*) und (c) der Tieftemperaturphase (**LT**-Phase; monoklin; Raumgruppe *C2/m*) von Sc_3CoC_4 . Die Scandium-, Cobalt- und Kohlenstoffatome sind in türkis, blau und schwarz dargestellt. Die verkürzten $[\text{Co}\cdots\text{Co}]$ -Bindungen in der **LT**-Phase in (c) sind durch rote gestrichelte Linien hervorgehoben.

Unterhalb von $T_S = 72$ K wird für Sc_3CoC_4 ein struktureller Phasenübergang in eine Tieftemperaturphase (**LT**-Phase) mit monoklinem Kristallsystem (Raumgruppe *C2/m*; $a = 5,5375(6)$ Å, $b = 12,030(2)$ Å, $c = 5,5368(5)$ Å, $\beta = 104,77(1)^\circ$) beobachtet, der durch einen translationsgleichen Phasenübergang mit dem Index $t2$ und einem isomorphen Übergang mit dem Index $i2$ zustande kommt.^[45] Bei diesem Peierls-artigen Übergang verschieben sich die Co-Atome der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten abwechselnd entlang der kristallographischen $+a$ und $-a$ -Richtung der **HT**-Phase (Abbildung 3-1c).^[45] Im Vergleich zum $\text{Co}\cdots\text{Co}$ Abstand parallel zur a -Achse von 3,3935(10) Å^[124] in der **HT**-Phase verkürzen bzw. verlängern sich die $\text{Co}\cdots\text{Co}$ Abstände in der **LT**-Phase auf 3,1588(11) Å bzw. 3,6005(11) Å.^[45] Der strukturelle Phasenübergang von der **HT**- in die **LT**-Phase wird auch bei temperaturabhängigen Messungen der molaren Suszeptibilität, $\chi(T)$, und des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, beobachtet (Abbildung 3-2a und b). Im Temperaturverlauf von $\chi(T)$ zeigt sich ein steiler Abfall mit sinkender Temperatur und eine Irreversibilität ist für $\rho(T)$ zwischen der Abkühl- und der Aufheizmessung an einer polykristallinen Proben zu sehen. Die Irreversibilität in $\rho(T)$ zeigt unterhalb von 50 K kleine Stufen, da es aufgrund des strukturellen Phasenübergangs zu Spannungen innerhalb der polykristallinen Sc_3CoC_4 -Probe kommt. Zusätzlich zum strukturellen Phasenübergang wird eine weitere Anomalie bei 143 K in $\chi(T)$ beobachtet, die in $\rho(T)$ lediglich in der Aufheizkurve schwach ausgeprägt ist. Diese Anomalie wird auf das Einsetzen einer Ladungsdichtewelle (CDW: *charge density wave*) zurückgeführt.^[45] Sowohl der strukturelle Phasenübergang als auch die Bildung der CDW werden auch bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität, $C(T)$, beobachtet und sind mit einer Entropieänderung von 600 mJ/mol K (T_S) bzw. 200 mJ/mol K (T_{CDW}) verbunden.^[45,58] Eine genauere Betrachtung der beiden Phasenübergänge ist in Kapitel 3.2 zu finden.

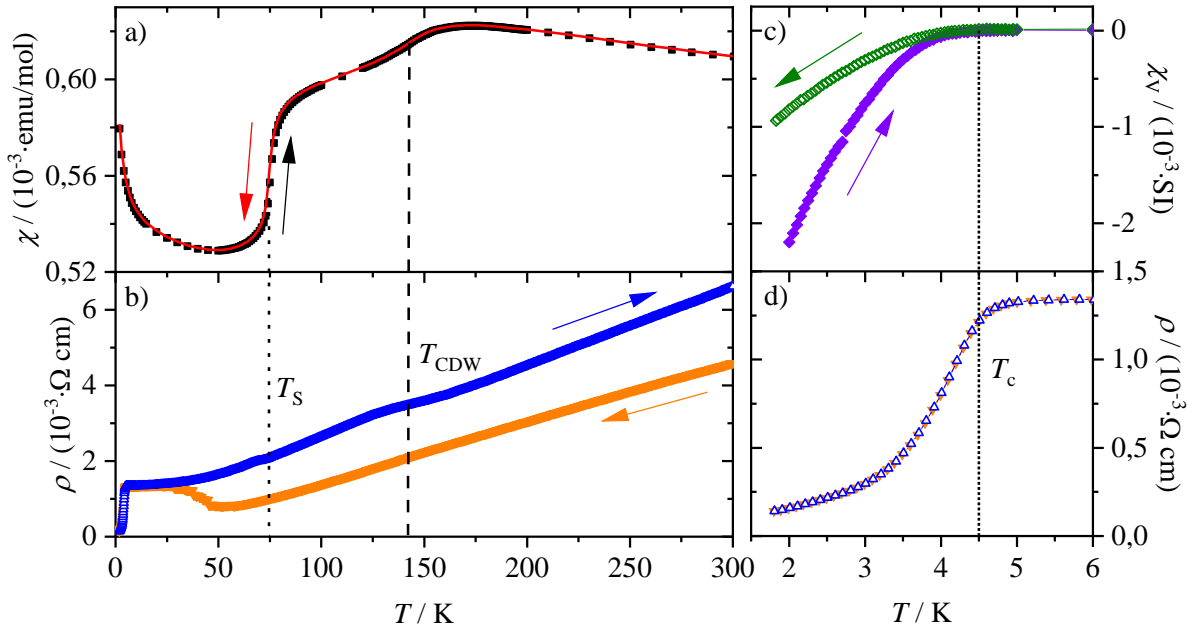


Abbildung 3-2: (a) Temperaturabhängige molare Suszeptibilität, $\chi(T)$, in einem äußeren Magnetfeld von 1 T, (b) elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, (c) Volumenssuszeptibilität, $\chi_v(T)$, in einem äußeren Magnetfeld von 0,5 mT und (d) $\rho(T)$ zwischen 1 K und 6 K von polykristallinem Sc_3CoC_4 (Probe 42). Die jeweiligen Aufheiz- und Abkühlmessungen sind mit Pfeilen in den entsprechenden Farben gekennzeichnet. Die gestrichelte und die gepunktete Linie in (a) und (b) markieren das Einsetzen der Ladungsdichtewelle (T_{CDW}) und des strukturellen Phasenübergangs (T_s). Die gepunktete Linie in (c) und (d) zeigt die kritische Übergangstemperatur des supraleitenden Phasenübergangs T_c .

Unterhalb einer kritischen Temperatur, T_c , von 4,5 K werden für Sc_3CoC_4 supraleitende Eigenschaften beobachtet.^[45] Der supraleitende Übergang ist durch einen sehr breiten Abfall der temperaturabhängigen Volumenssuszeptibilität, $\chi_v(T)$, und $\rho(T)$ charakterisiert (Abbildung 3-2c, d). Der geringe supraleitende Volumenanteil bis 2 K (ca. 0,22 v%) und der stark verbreiterte Übergang in $C(T)$ ^[45,47] weisen auf einen quasi-1D Charakter der Supraleitung in diesem strukturell niederdimensionalen Metallcarbide hin.^[45,47] Vergleichbar kleine $\chi_v(T)$ -Werte werden auch bei anderen quasi-1D Supraleitern, wie beispielsweise $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ ^[53] und $\text{Na}_{2-\delta}\text{Mo}_6\text{Se}_6$ ($\chi_v(T) < 0,1 \text{ v\%}$ mit $\delta = 0,22 - 0,26$ ^[143]) beobachtet. Auch für NbSe_3 , das erst unter Druck supraleitende Eigenschaften zeigt,^[56] werden zum Teil niedrige $\chi_v(T)$ -Werte (kleiner als 1 v%) beobachtet.^[144] Ein genauerer Vergleich zwischen Sc_3CoC_4 und NbSe_3 ist in Kapitel 3.2 zu finden.

Der Abfall von $\rho(T)$ auf einen Wert von Null, der typischerweise für Supraleiter beobachtet wird, tritt für Sc_3CoC_4 oberhalb von 2 K nicht auf und beschreibt somit ein weiteres bekanntes Charakteristikum eines quasi-1D Supraleiters.^[145,146] Diese Beobachtungen werden auch für die Verbindungen $(\text{SN})_x$ ^[47] und $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ ^[53,147,148] gemacht und ebenfalls dem quasi-1D Charakter der Supraleitung zugeschrieben. $\rho(T)$ - und Strom-Spannungsmessungen an Sc_3CoC_4 -Einkristallen unterhalb von 2 K zeigen einen Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-artigen (BKT-) Übergang bei $T_{\text{BKT}} = 1,55 \text{ K}$, bei dem es zu einem

Übergang des quasi-1D in ein dreidimensionales (3D) supraleitendes Verhalten kommt und $\rho(T)$ auf einen Wert von Null abfällt.^[48] Auch diese Beobachtungen lassen sich bei einem weiteren Vertreter der quasi-1D Supraleitung dem $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ machen.^[53] Beim Anlegen eines äußeren Drucks, P , an polykristalline Sc_3CoC_4 -Proben zeigt sich ein deutlicher Anstieg des supraleitenden Volumens von ca. 0,1 v% ($P = 0$ GPa) auf ~ 47 v% ($P = 0,95$ GPa).^[57] Gleichzeitig wird der strukturelle Phasenübergang unterdrückt und eine Verschiebung der Ladungsdichtewelle zu höheren Temperaturen beobachtet.^[57] Eine Übersicht über die strukturellen Parameter (Zellparameter) der **HT**-^[124] und der **LT**-Phase^[45] von Sc_3CoC_4 sowie die über Festkörper-NMR-Spektroskopie^[149] erhaltenen Parameter (chemische isotrope Verschiebung δ_{iso} , elektrische quadrupolare Kopplungskonstante C_Q , elektrischer Feldgradient-Asymmetrieparameter η) ist in Tabelle 3-1 gegeben. Die Temperaturen, bei denen die Ladungsdichtewelle, der strukturelle und der supraleitende Phasenübergang sowie der 1D nach 3D Phasenübergang der Supraleitung in Sc_3CoC_4 beobachtet werden, sind ebenfalls in Tabelle 3-1 aufgeführt. Darüber hinaus listet Tabelle 3-1 die physikalischen Parameter von Sc_3CoC_4 , wie beispielsweise das untere und obere kritische Magnetfeld H_{c1} bzw. H_{c2} ^[47] oder die Debye-Temperatur θ_D .^[45,58] Obwohl die physikalischen Eigenschaften von Sc_3CoC_4 , insbesondere der supraleitende Übergang, in der Literatur bereits intensiv untersucht wurde,^[45,47,48,57–61] basieren die bisherigen Ergebnisse meist auf Messungen an polykristallinen Proben, wodurch keine Richtungsinformationen über die physikalischen Eigenschaften und somit deren mögliche Anisotropie vorliegen. Um auch den Einfluss von Korngrenzeneffekten auszuschließen, die bei $\rho(T)$ -Messungen an polykristallinen Proben auftreten, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit Sc_3CoC_4 -Einkristalle zu synthetisieren und durch $\rho(T)$ -Messungen an den Einkristallen die physikalische Charakterisierung der Ladungsdichtewelle und der Supraleitung richtungsabhängig durchzuführen. Somit wird sowohl die Anisotropie als auch das Zusammenspiel zwischen der CDW und der Supraleitung im quasi-1D Supraleiter Sc_3CoC_4 untersucht (siehe folgendes Kapitel 3.2).

| Strukturelle Parameter | Werte | Referenz |
|--|--|----------|
| Zellparameter der HT -Phase /Å | $a = 3,3935(10)$ $b = 4,36878(10)$ $c = 11,9851(10)$ | [124] |
| Zellparameter der LT -Phase /Å bzw. ° | $a = 5,5375(6)$ $b = 12,030(2)$ $c = 5,5368(5)$ $\beta = 104,77(1)$ | [45] |
| Chemische isotrope Verschiebung $\delta_{\text{iso}}(^{13}\text{C})$ /ppm | 431,6 | [149] |
| Chemische isotrope Verschiebung $\delta_{\text{iso}}(^{45}\text{Sc})$ /ppm | 248 ± 5 (Sc1) 1262 ± 5 (Sc2) | [149] |
| Elektrische quadrupolare Kopplungskonstante C_Q /MHz | $13,0 \pm 0,5$ (Sc1) $< 10 \pm 0,5$ (Sc2) | [149] |
| Elektrischer Feldgradient Asymmetrieparameter η | $1,0 \pm 0,1$ (Sc1) n.d. (Sc2) | [149] |
| Phasenübergänge | Werte | Referenz |
| Ladungsdichtewelle T_{CDW} /K | 143 | [45] |
| Entropieänderung ΔS_{CDW} /(mJ/molK) | 200 | [45,58] |
| Peierls-artiger/struktureller Phasenübergang T_S /K | 72 | [45] |
| Entropieänderung ΔS_S /(mJ/molK) | 600 | [45,58] |
| Supraleitender Phasenübergang, T_c /K | 4,5 | [45,47] |
| Anteil der Bandelektronen an T_c /% | 12 | [47] |
| 1D/3D-Übergang /K | 1,55 | [48] |
| Physikalische Parameter | Wert | Referenz |
| Unteres kritisches Magnetfeld H_{c1} (0 K) /Oe | $7 \pm 0,4$ | [47] |
| Irreversibilitätsfeld H_{irr} (2 K) /Oe | 2800 ± 400 | [47] |
| Oberes kritisches Magnetfeld H_{c2} (0 K) /Oe | 9400 ± 500 | [47] |
| London'sche Eindringtiefe λ_L /Å | 9750 ± 300 | [47] |
| Ginzburg Landau Kohärenzlänge ξ_{GL} /Å | 187 ± 5 | [47] |
| Ginzburg Landau Parameter κ | 52 | [47] |
| Isolierende Bandlücke /Å | 2,4 | [61] |
| Sommerfeldkoeffizient γ /(mJ/molK ²) | 5,7 | [45] |
| Elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(E_F)$ /(Zustände/eV Atom) | 0,3 | [45] |
| Debye-Temperatur θ_D /K | 376 | [45,58] |
| Einstein-Temperatur θ_{E1} /K | 275 | [45,58] |
| Einstein-Temperatur θ_{E2} /K | 447 | [45,58] |
| Einstein-Temperatur θ_{E3} /K | 589 | [45,58] |
| Einstein-Temperatur θ_{E4} /K | 997 | [45,58] |
| Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ | 0,46 | [150] |

Tabelle 3-1: Strukturelle Parameter, Phasenübergänge und physikalische Parameter des quasi-eindimensionalen Supraleiters Sc_3CoC_4 mit den entsprechenden Verweisen auf die Literatur. n.d.: nicht definiert.^[149]

3.2 Wechselwirkung zwischen Ladungsdichtewelle und Supraleitung in Sc_3CoC_4

Die Herstellung von Einkristallen des niederdimensionalen Metallcarbids Sc_3CoC_4 erfolgt durch das schnelle Abschrecken der im elektrischen Lichtbogenofen aufgeschmolzenen Probe.^[65,151] Beim Abkühlen des Schmelzlings wachsen die Einkristalle innerhalb kürzester Zeit als nadelförmige Whisker aus der polykristallinen Probe heraus, bei der zusätzlich noch die Bildung von kleinen Löchern und Rissen beobachtet wird. Die Whisker zeigen maximale Dimensionen von $4000 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$,^[151] wobei die Whiskerbildung von der Probenhistorie und dem Temperaturgradienten beim Abschrecken abhängig ist. So werden besonders lange Sc_3CoC_4 -Whisker bei Proben mit wenigen Aufschmelzzyklen und sehr hohen Temperaturgradienten erhalten. Viele, kürzere (ca. $700 \mu\text{m} - 1500 \mu\text{m}$) Whisker entstehen bei großen Ausgangsmassen und niedrigeren Abkühlraten. Weitere Details der Kristallisationsversuche sind im Experimentaltail in Kapitel 4.2 zu finden.

Die so synthetisierten Sc_3CoC_4 -Einkristalle zeigen eine hohe Qualität und wurden bereits für hochauflösende Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente mit anschließenden Ladungsdichtestudien verwendet.^[45,64,65] Temperaturabhängige Messungen des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, im Tieftemperatur- ($600 \text{ mK} - 10 \text{ K}$)^[48] und Hochtemperaturbereich ($2 \text{ K} - 300 \text{ K}$) sowie unter Druck ($P \leq 1,26 \text{ GPa}$)^[151] konnten ebenfalls an den Sc_3CoC_4 -Whiskern durchgeführt werden.

Um die Wechselwirkung zwischen der Ladungsdichtewelle und der Supraleitung in den Sc_3CoC_4 -Einkristallen genauer zu untersuchen, wird in diesem Kapitel zunächst der Temperaturverlauf des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, der Sc_3CoC_4 -Whisker diskutiert. Der Temperaturverlauf von $\rho(T)$ eines solchen Whiskers (Probe **43**) ist in Abbildung 3-3a gezeigt. Wie zu erwarten wird mit abnehmen der Temperatur metallisches Verhalten beobachtet. Im Unterschied zu den $\rho(T)$ -Daten von polykristallinen Sc_3CoC_4 -Proben (vergleiche Kurven in Abbildung 3-2b in Kap. 3.1) ist für die einkristalline Probe keine Irreversibilität zwischen der Abkühl- und der Aufheizkurve zu erkennen. Die Bildung der Ladungsdichtewelle (T_{CDW}) und der strukturelle Phasenübergang (T_{S}) sind klar durch einen $\rho(T)$ -Anstieg mit sinkender Temperatur und einen Wendepunkt bei 148 K bzw. 76 K zu erkennen. Die Übergangstemperaturen wurden bei allen in diesem Kapitel diskutierten Proben als Extrema in der ersten Ableitung bestimmt. Die entsprechenden Übergangstemperaturen des Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe **43**) liegen zwischen den Literaturwerten von polykristallinen ($T_{\text{CDW}} = 142 \text{ K}$, $T_{\text{S}} = 72 \text{ K}$)^[45] und einkristallinen Sc_3CoC_4 -Proben ($T_{\text{CDW}} = 152 \text{ K}$, $T_{\text{S}} = 81 \text{ K}$).^[151]

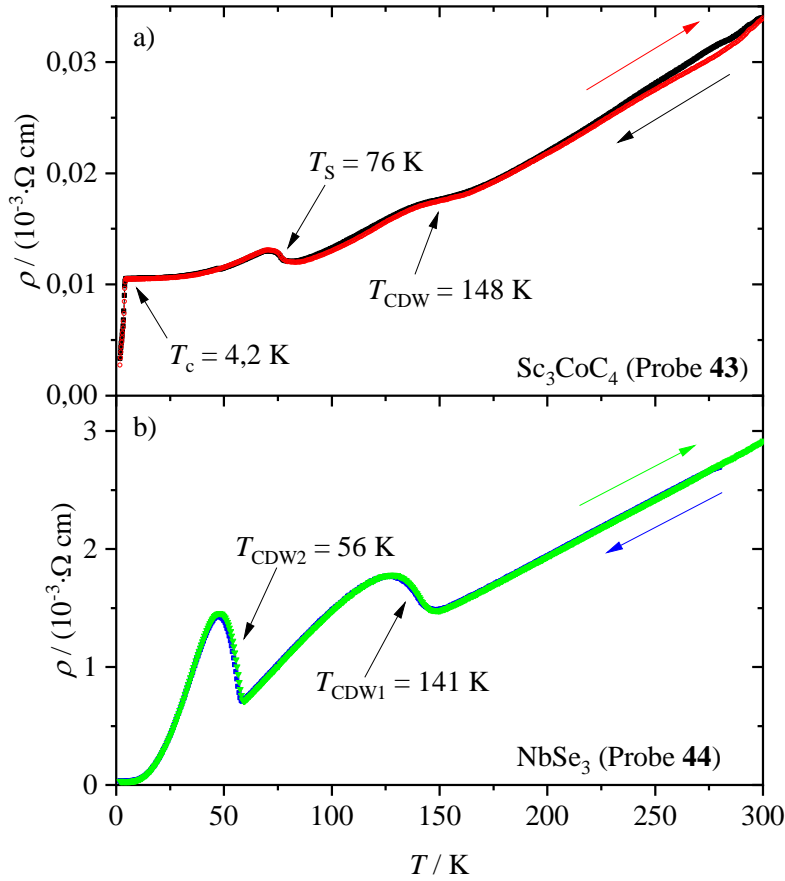


Abbildung 3-3: Temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, eines (a) Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe 43) und (b) NbSe_3 -Einkristalls (Probe 44). Die Abkühl- und Aufwärmkurven sind in schwarz und rot (a) bzw. in blau und grün (b) gezeigt. Die charakteristischen Übergänge sind mit Pfeilen und den entsprechenden Übergangstemperaturen beschriftet.

Der $\rho(T)$ -Temperaturverlauf von Sc_3CoC_4 zeigt große Ähnlichkeit zu NbSe_3 (Probe 44, Abbildung 3-3b). Auch hier wird zunächst metallisches Verhalten mit sinkender Temperatur beobachtet. Unterhalb von 150 K ist ein starker $\rho(T)$ -Anstieg mit einem Wendepunkt bei 141 K zu sehen und $\rho(T)$ sinkt unterhalb von 120 K erneut ab. Bei ca. 60 K steigt $\rho(T)$ erneut sehr steil mit abnehmender Temperatur an, sinkt wieder unterhalb von 46 K und wird schließlich bei ca. 10 K konstant. Auch für den NbSe_3 -Einkristall wird keine Irreversibilität zwischen der Abkühl- (in blau) und der Aufwärmkurve (in grün) beobachtet. Die Erhöhung des elektrischen Widerstands der NbSe_3 -Probe 44 ist in Übereinstimmung mit den Messungen von Monçeau *et al.*^[152] und wird durch die Bildung von zwei verschiedenen Ladungsdichtewellen erklärt, die zu Lücken in der Fermioberfläche führen. Im Strukturmodell von NbSe_3 bilden sich drei unterschiedliche Ketten, die jeweils aus Selen-Dreiecken bestehen.^[56] Die Nb-Atome befinden sich innerhalb der Se-Dreiecke. Die Ketten unterscheiden sich durch die Se-Se Bindungsabstände, wobei die Ketten mit $d(\text{Se-Se}) = 2,49 \text{ \AA}$ als Ketten **I**, mit $d(\text{Se-Se}) = 2,91 \text{ \AA}$ als Ketten **II** und mit

$d(\text{Se-Se}) = 2,37 \text{ \AA}$ als Ketten **III** bezeichnet werden.^[56] Bei 144 K kommt es zu einem Peierls-Übergang der Nb-Atome in der Kette **III** und bei 59 K der entsprechenden Nb-Atome der Kette **I**.

Zur weiteren Untersuchung der Ladungsdichtewelle und des strukturellen Phasenübergangs in Sc_3CoC_4 wurden zusätzliche Strom-Spannungs- $(I-U)$ Messungen oberhalb und unterhalb der Temperaturen der beiden Übergänge (140 – 160 K; 70 – 90 K) in Kooperation mit Jens Länglacher^[153] aufgenommen. Vergleichbare Messungen unterhalb der kritischen Temperatur ($T_c = 4,5 \text{ K}$ ^[45]) zeigen den Übergang von supraleitendem 1D zu 3D Verhalten.^[48] Der differenzielle Widerstand, dU/dI , (normiert auf dU/dI bei 160 K) oberhalb und unterhalb der Übergangstemperatur der CDW ($T_{\text{CDW}} = 156 \text{ K}$) eines Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe **45**) ist in Abbildung 3-4a gezeigt. Bei $T = 158 \text{ K}$ zeigt sich ein konstanter Widerstandsverlauf mit ansteigender Stromstärke I . Nach der Bildung der Ladungsdichtewelle ($T = 140 \text{ K}$) ist dU/dI bis zu einer kritischen Stromstärke I_c von ca. $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ konstant und sinkt dann bis ca. $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ A}$. Bei weiterer Erhöhung von I steigt dU/dI wieder an, was vermutlich auf eine Erwärmung des Whiskers zurückzuführen ist. Bei dU/dI oberhalb und unterhalb des strukturellen Phasenübergangs ($T_s = 80 \text{ K}$; siehe Abbildung 3-4b) zeigt sich oberhalb eines bestimmten I_c -Wertes (z.B. bei $T = 80 \text{ K}$: $I_c = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ A}$) ein abrupter starker Abfall von dU/dI , der sich mit abnehmender Temperatur zu höheren I_c -Werten verschiebt ($T = 70 \text{ K}$: $I_c = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ A}$). Allerdings fällt der differenzielle Widerstand für $T \leq 80 \text{ K}$ nicht auf einen konstanten dU/dI -Wert ab, sondern erhöht sich wieder auf den gleichen dU/dI -Wert, der unterhalb von I_c beobachtet wurde.

Der differenzielle Widerstand oberhalb und unterhalb der Temperaturen der beiden Ladungsdichtewellen ($T_{\text{CDW}1} = 141 \text{ K}$; $T_{\text{CDW}2} = 56 \text{ K}$) in NbSe_3 (Probe **44**) sind in Abbildung 3-4c bzw. d gezeigt. In beiden Fällen zeigt sich, dass oberhalb eines bestimmten I_c -Werts (z.B. in Abbildung 3-4c, $T = 120 \text{ K}$: $I_c = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ A}$) dU/dI auf einen konstanten Wert abfällt. Dieses dU/dI -Verhalten bei NbSe_3 wird durch das *de-pinning* der jeweiligen CDW an Störstellen im Kristallgitter hervorgerufen, wodurch sich oberhalb von I_c der differentielle Widerstand erniedrigt.^[154,155] Diese Erniedrigung von dU/dI oberhalb von I_c ist für den Sc_3CoC_4 -Whisker (Probe **45**) bei einer Temperatur von 140 K zu erkennen (Abbildung 3-4a). Im Vergleich zu den I_c -Werten für die NbSe_3 -Probe **44** ($I_{c,\text{max}}(120 \text{ K}) = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ A}$) wird für die CDW in Sc_3CoC_4 ein größerer I_c -Wert ($I_c = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ A}$) beobachtet. Bei den Ladungsdichtewellen in Niobtriselenid handelt es sich um inkommensurable Ladungsdichtewellen.^[155] Das *de-pinning* solcher CDWs ist im Vergleich zu kommensurablen CDWs, wie es für Sc_3CoC_4 beobachtet wird,^[64] mit deutlich weniger Energieaufwand verbunden und erklärt somit die unterschiedlichen I_c -Werte für die hier diskutierten Modellsysteme.^[156]

Das dU/dI -Verhalten unterhalb der Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs ($T \leq 80 \text{ K}$) in Sc_3CoC_4 (Abbildung 3-4b) unterscheidet sich stark von dem dU/dI -Verlauf, der unterhalb der Übergangstemperatur der Ladungsdichtewelle in Sc_3CoC_4 (Abbildung 3-4a) und der beiden CDWs in NbSe_3 (Abbildung 3-4c, d) beobachtet wird. Ein konstanter dU/dI -Bereich oberhalb eines kritischen Stroms I_c ist für Temperaturen unterhalb des strukturellen Phasenübergangs in Sc_3CoC_4 nicht zu sehen. Dieses dU/dI -Verhalten konnte bisher nicht abschließend geklärt werden und detaillierte $I-U$ -Studien an

Sc_3CoC_4 -Einkristallen müssen in Zukunft durchgeführt werden, um das elektronische Verhalten von Sc_3CoC_4 beim strukturellen Phasenübergang zu erklären.

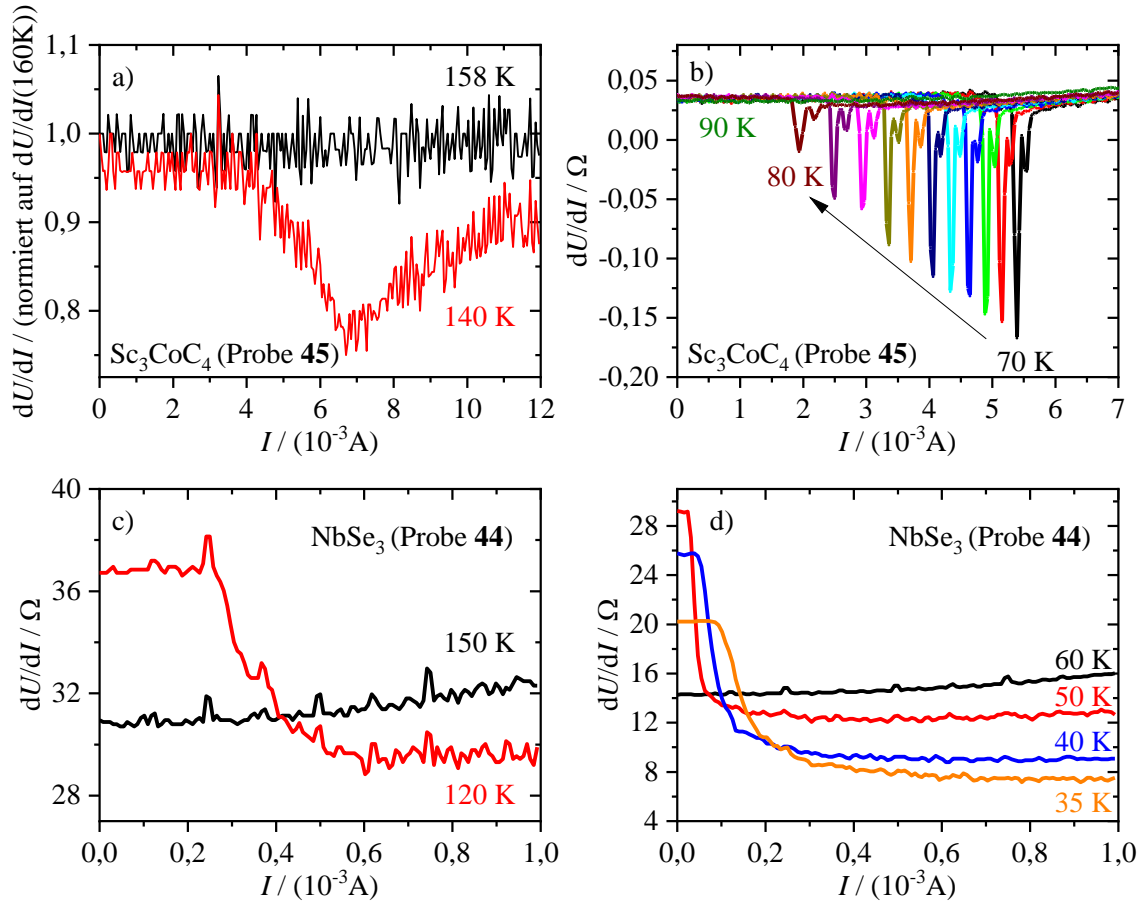


Abbildung 3-4: Differenzieller Widerstand, dU/dI , in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke, I , eines Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe 45: a, b) und eines NbSe_3 -Einkristalls (Probe 44: c, d). Die Temperaturen, bei denen die Messungen aufgenommen wurden, sind in den entsprechenden Farben an den jeweiligen Kurven angegeben. Aufgrund der Erwärmung des Sc_3CoC_4 -Whiskers durch die hohen angelegten Stromstärken in (a) wurden die Messungen auf die dU/dI -Daten bei 160 K normiert. Die Messungen wurden in Kooperation mit Jens Länglacher^[153] durchgeführt.

Für NbSe_3 wird beobachtet, dass es durch das Anlegen eines äußeren Drucks P zunächst zu einem Verschwinden der Ladungsdichtewellen und schließlich zum Auftreten eines supraleitenden Übergangs kommt.^[56] Der supraleitende Volumenanteil in Sc_3CoC_4 ist unter Normalbedingungen sehr gering (ca. 0,1 v%) und kann ebenfalls durch einen äußeren Druck deutlich erhöht werden ($\chi_v(P = 0,95 \text{ GPa}) \sim 47 \text{ v\%}$).^[57] Zur Untersuchung des elektrischen Widerstandsverhaltens eines einkristallinen Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe 46) unter Druck, wurden drei verschiedene Messungen durchgeführt: (i) ohne Fixierung des Whiskers, (ii) Fixierung mit Apiezon N Fett bzw. (iii) Fixierung mit Stycast Epoxidharz auf einem Saphirchip. Bei der Messung ohne Fixierung (Abbildung 3-5a: schwarze Quadrate) wird die

Bildung einer CDW bei 154 K und des strukturellen Phasenübergangs bei 84 K beobachtet. Der supraleitende Übergang (Abbildung 3-5b) ist sehr breit und $\rho(T)$ fällt lediglich um ca. 4% ($T = 1,8$ K) im Vergleich zum normalleitenden Bereich ($T \geq 4,5$ K) ab. Für die Messung mit Apiezon N Fett (Abbildung 3-5a: rote Kreise) ist eine breite Anomalie mit einem plötzlichen $\rho(T)$ -Sprung bei 168 K zu erkennen. Der strukturelle Phasenübergang bei 84 K (Messung ohne Fixierung) ist nicht mehr zu sehen. Es treten lediglich kleine Abweichungen bei 128 K und 107 K vom metallisch abfallenden Verhalten auf. Der supraleitende Übergang (Abbildung 3-5b) ist deutlicher ausgeprägt als ohne Fixierung und $\rho(T)$ fällt auf ca. 10% bei 1,8 K im Vergleich zum normalleitenden Bereich oberhalb von 4,5 K. Ein noch deutlicherer Einfluss durch das Fixieren des Sc_3CoC_4 -Whiskers ist für die Messung im Stycast Epoxidharz zu sehen (Abbildung 3-5a: blaue Dreiecke). Hier zeigt sich eine sehr breite Anomalie zwischen 235 K und 190 K. Anschließend ist lediglich metallisches Verhalten mit sinkender Temperatur zu beobachten. Es kommt durch die Fixierung mit Stycast Epoxidharz zu einem noch stärker ausgeprägten supraleitenden Übergang (Abbildung 3-5b) im Vergleich zu den beiden anderen Messungen (ohne Fixierung und Fixierung mit Apiezon N Fett) und eine $\rho(T)$ -Reduzierung von ca. 22% ist bei 1,8 K im Vergleich zum normalleitenden Bereich ($T \geq 4,5$ K) zu sehen.

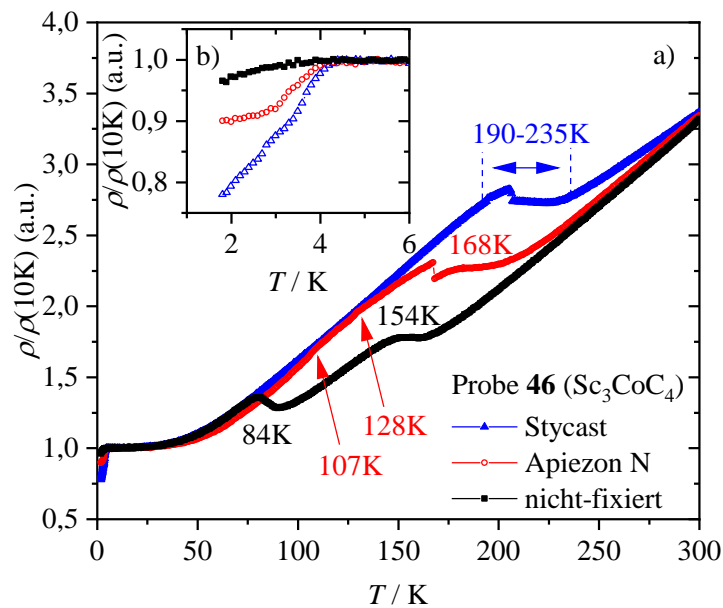


Abbildung 3-5: (a) Normierter temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)/\rho(10\text{K})$, eines Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe **46**) ohne Fixierung auf einem Saphirchip (schwarze Quadrate) und mit Kontakt über Apiezon N Fett (rote Kreise) bzw. Stycast Epoxidharz (blaue Dreiecke). Die Temperaturen, bei denen Anomalien im $\rho(T)$ -Verlauf zu sehen sind, sind in den entsprechenden Farben angegeben. (b) Vergrößerter Temperaturbereich (1 K – 6 K) zur Veranschaulichung des supraleitenden Übergangs.

Durch die Fixierung mit Apiezon N Fett und Stycast Epoxidharz auf dem Saphirchip wird ein geringer Druck an den Sc_3CoC_4 -Whisker angelegt, wie es auch bei $\rho(T)$ -Messung am organischen Halbleiter

$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ mit und ohne Apiezon N Fett zu beobachten ist,^[157,158] der ab einem Druck von ca. 0,3 kbar bei 12,5 K supraleitend wird.^[159] Hierbei handelt es sich um einen reversiblen druckinduzierten strukturellen Phasenübergang, der für die supraleitenden Eigenschaften verantwortlich ist.^[160] Das Auftreten von Supraleitung durch das Unterdrücken einer CDW bzw. Spindichtwelle (SDW) wird beispielsweise für verschiedene organische Leiter wie $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$,^[161,162] aber auch für NbSe_3 und orthorhombisches TaS_3 ^[56] beobachtet. Interessanterweise wird für einige NbSe_3 -Proben bereits bei Normaldruck ein kleiner diamagnetischer Volumenanteil von weniger als 1 v% beobachtet^[144] und eine Erhöhung auf mindestens 75 v% lässt sich durch das Anlegen eines äußeren Drucks erzielen.^[163] Auch hier zeigen sich Parallelen zu Sc_3CoC_4 mit geringen Volumenssuszeptibilitäten unter Normaldruck (siehe Abbildung 3-2a in Kap. 3.1 und Ref. [57]) und eine Erhöhung von $\chi_v(T)$ ist sowohl für polykristalline^[57] als auch für einkristalline^[164] Sc_3CoC_4 -Proben zu sehen. Detaillierte druckabhängige $\rho(T)$ -Messungen an einer einkristallinen Sc_3CoC_4 -Probe in einer Druckstempelzelle zeigen eine geringe Verschiebung von T_{CDW} zu höheren Temperaturen bei niedrigen Drücken ($P < 0,82$ GPa) und schließlich eine starke Temperaturverschiebung von ca. 162 K auf ca. 208 K ($P = 1,26$ GPa).^[151] Auch hierbei wird bei keinem der aufgenommenen Druckpunkte der strukturelle Phasenübergang ($T_s = 72$ K^[45]) beobachtet. Der Einfluss des äußeren Drucks auf die strukturellen Eigenschaften von Sc_3CoC_4 kann beispielsweise durch temperaturabhängige Einkristall-Röntgenbeugungsstudien in einer Diamantstempelzelle durch die Ausbildung der Satellitenreflexe in der $hk0$ -Ebene des reziproken Raums untersucht werden. Diese Satellitenreflexe bilden sich unterhalb von $T_s(P = 0$ GPa) durch einen translationengleichen (Index: t_2) und einen isomorphen Phasenübergang (Index: i_2) von der **HT**-Phase (orthorhombisch; Raumgruppe Immm) in die **LT**-Phase (monoklin; Raumgruppe $C2/m$).^[45] Durch die Analyse der Satellitenreflexbildung oberhalb und unterhalb von $T_s(P = 0$ GPa) mit ansteigendem Druck kann sowohl eine mögliche Temperaturverschiebung als auch eine Unterdrückung des strukturellen Phasenübergangs in Sc_3CoC_4 in Abhängigkeit von P beobachtet und mit den druckabhängigen $\rho(T)$ -Messungen^[151] korreliert werden.

Zur Bestimmung des äußeren Drucks, der bei den $\rho(T)$ -Messungen des fixierten Sc_3CoC_4 -Einkristalls vorliegt, wurde $\rho(T)$ von Blei und NbSe_3 sowohl mit als auch ohne Fixierung mit Apiezon N Fett auf einem Saphirchip gemessen. Für Blei, das in der Literatur^[57,151,165,166] als typisches Druckmanometer verwendet wird, zeigt sich keinerlei Verschiebung des supraleitenden Übergangs ($T_c = 7,20$ K;^[166] Abbildung A-11a im Anhang). Für NbSe_3 wird für die erste CDW ($T_{\text{CDW}1} = 141$ K; Abbildung A-11b im Anhang) eine Verschiebung zu größeren und für die zweite CDW ($T_{\text{CDW}2} = 56$ K) eine Verschiebung zu kleineren Temperaturen beobachtet. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Literaturdaten, bei denen es durch das Anlegen eines äußeren Drucks zu einer Temperaturreduzierung beider CDW-Übergänge kommt.^[56] Im Unterschied zu den Hochdruck-Widerstandsstudien an Sc_3CoC_4 -Whiskern^[151] sind bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Druck- $\rho(T)$ -Experimenten keine hydrostatischen Druckbedingungen zu erwarten, was auch das Verhalten von NbSe_3 bei der Fixierung mit Apiezon N Fett erklären würde.

Um den Einfluss nicht-hydrostatischer Druckbedingungen bei den $\rho(T)$ -Experimenten an den Sc_3CoC_4 -Whiskern zu überprüfen, wurde $\rho(T)$ eines weiteren Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe 47) ohne Fixierung und mit Fixierung der Kristallenden auf einem Saphirchip gemessen (siehe Kap. 4.6). Es zeigt sich für die Messung ohne Fixierung der typische $\rho(T)$ -Verlauf, bei dem die Bildung der CDW und der strukturelle Phasenübergang als Anomalien bei 153 K bzw. 81 K auftreten (Abbildung 3-6a, schwarze Quadrate). Wie bereits bei einer Hochdruckstudie in einer Diamantstempelzelle^[151] bleibt der Widerstand des Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe 47) bis 1,8 K konstant. Wird der Sc_3CoC_4 -Whisker an beiden Kristallenden fixiert (Abbildung 3-6a: rote Kreise), so ist lediglich eine Anomalie bei 162 K zu sehen. Allerdings zeigt sich nun ein leichter Anstieg in $\rho(T)$ unterhalb von 8 K, der schließlich zu einem zweistufigen supraleitenden Übergang führt (Abbildung 3-6b). Ein ähnliches $\rho(T)$ -Temperaturverhalten wird auch beim Aufkleben des kompletten Sc_3CoC_4 -Whiskers mit Apiezon N Fett oder Stycast Epoxidharz auf dem Saphirchip (siehe Abbildung 3-5) beobachtet.

Die kristallographische a -Achse ist entlang der Whiskerlänge ausgerichtet, während die b - und c -Achse schräg innerhalb der Whiskergrundfläche liegen (siehe Abbildung 3-10a in Kap. 3.2.3). Durch diese Whiskersymmetrie ist es somit zum ersten Mal möglich richtungsabhängige $\rho(T)$ -Messungen durchzuführen und so die Anisotropie mit dem oberen kritischen Magnetfeld $\mu_0 H$ senkrecht und parallel zur a -Richtung des quasi-1D Supraleiters Sc_3CoC_4 zu bestimmen.

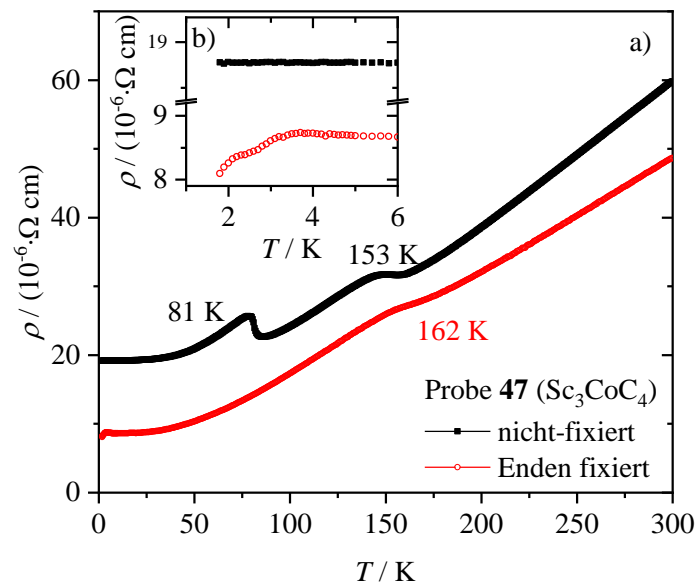


Abbildung 3-6: (a) Temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, eines (a) nicht-fixierten (schwarze Quadrate) und an beiden Enden fixierten (rote Kreise) Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe 47). Die Temperaturen der Anomalien in $\rho(T)$ sind in den entsprechenden Farben angegeben. (b) Vergrößerter Temperaturbereich (1 K – 6 K) zur besseren Veranschaulichung des supraleitenden Übergangs.

3.2.1 Die oberen kritischen Magnetfelder für Sc_3CoC_4

Für die Bestimmung der Anisotropie von Sc_3CoC_4 wurden $\rho(T)$ -Messungen an einem Sc_3CoC_4 -Whisker (Probe **46**) durchgeführt, der mit Stycast Epoxidharz auf einem Saphirchip fixiert wurde. Durch die Ausrichtung des Saphirchips auf einem Widerstandspuck (für Details siehe Abbildung 4-7a, b in Kap. 4.6) wird das Magnetfeld senkrecht oder parallel zur kristallographischen a -Achse angelegt. Um die supraleitenden Übergangstemperaturen, T_c^{onset} , in Abhängigkeit von der Orientierung des Magnetfelds zu bestimmen, wurde eine lineare Anpassung an den normalleitenden Bereich zwischen 10 K und 5 K vorgenommen (Abbildung 3-7a: rote Linie). Der erste Messpunkt, der unter Berücksichtigung des experimentellen Fehlers von der linearen Anpassung abweicht, wird als T_c^{onset} definiert (Abbildung 3-7a: $\rho(T)$ -Messung mit $H \parallel a$ bei 0 T). Die entsprechenden T_c^{onset} -Werte sind in Abbildung 3-7b gegen das äußere Magnetfeld $\mu_0 H$ aufgetragen. Für hohe T_c^{onset} -Werte ist ein flacher $\mu_0 H$ -Anstieg zu sehen, der auch bei den Literaturwerten^[47] für eine polykristalline Sc_3CoC_4 -Probe zu beobachten ist (Abbildung 3-7b: blaue Dreiecke). Diese Krümmung zeigt sich auch für andere quasi-1D Supraleiter, wie beispielsweise $(\text{SN})_x$ ^[167] und bei den Beechgardsalzen,^[168] und wird als typische Besonderheit vieler, aber nicht aller hoch anisotroper Materialien gesehen.^[169]

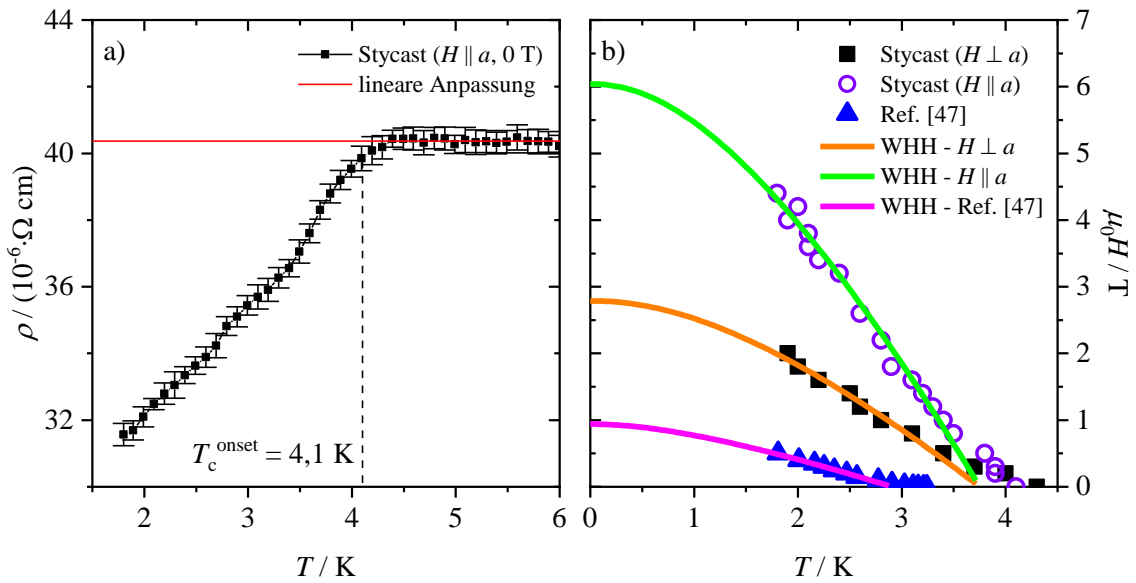


Abbildung 3-7: (a) Auswertung der supraleitenden Übergangstemperatur, T_c^{onset} , der temperaturabhängigen elektrischen spezifischen Widerstandsmessungen, $\rho(T)$, einer mit Stycast Epoxidharz fixierten Sc_3CoC_4 -Probe (Probe **46**) am Beispiel einer Messung bei 0 T. Die rote Linie ist eine lineare Anpassung an den normalleitenden Bereich zwischen 10 K und 5 K. Der T_c^{onset} -Wert ist durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben. (b) Auftragung der T_c^{onset} -Werte in Abhängigkeit von $\mu_0 H$ für den senkrechten (schwarze Quadrate) und parallelen (lila Kreise) Fall, sowie für die Literaturdaten einer polykristallinen Sc_3CoC_4 -Probe (blaue Dreiecke).^[47] Die durchgezogenen Linien sind WHH-Anpassungen (siehe Text).

Die $T_c^{\text{onset}}(\mu_0 H)$ -Daten werden zusätzlich durch eine Werthamer-Helfand-Hohenberg- (WHH-) Anpassung,^[170] die zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Magnetfelds eines Supraleiters verwendet wird, unter Berücksichtigung der Formel von Orlando *et al.*^[171] beschrieben. Für die Berechnungen wurden für beide $\rho(T)$ -Messungen an dem Sc_3CoC_4 -Whisker ein T_c von 3,75 K, ein Maki-Parameter α_{Maki} ^[172] von 0,5 und ein Spin-Orbit Parameter λ_{SO} von 0 verwendet. Die so erhaltenen Werte von $\mu_0 H_{c2\perp a}(0 \text{ K}) = 2,8 \text{ T}$ und $\mu_0 H_{c2\parallel a}(0 \text{ K}) = 6,0 \text{ T}$ sind deutlich größer als für eine polykristalline Sc_3CoC_4 -Probe bei Normaldruck ($\mu_0 H_{c2}(0 \text{ K}) = 0,94 \text{ T}$),^[47] die zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 3-7b (blaue Dreiecke) gezeigt ist. Die T_c -Werte in Ref. [47] sind ebenfalls geringer als für die hier gezeigten $\rho(T)$ -Messungen an dem einkristallinen Sc_3CoC_4 -Whisker. Darüber hinaus wurden in der vorliegenden Arbeit die T_c^{onset} -Werte bestimmt und nicht wie in der Literatur die Temperaturen, bei denen der Widerstand um 50% im Vergleich zum normalleitenden Bereich gefallen ist.^[47] Wang *et al.*^[57] berechnen das obere kritische Magnetfeld von Sc_3CoC_4 an einer polykristallinen Probe bei einem äußeren Druck von 2 GPa und mit den $\rho_{90\%}$ -Werten zur T_c -Bestimmung. Durch eine Anpassung der $\rho_{90\%}$ -Werte ergibt sich ein $\mu_0 H_{c2}$ -Wert von 3,1 T,^[57] der in guter Übereinstimmung zu $\mu_0 H_{c2\perp a}(0 \text{ K}) = 2,8 \text{ T}$ aus der vorliegenden Dissertation steht.

Mit den beiden Werten für die oberen kritischen Magnetfelder $\mu_0 H_{c2\perp a}$ und $\mu_0 H_{c2\parallel a}$ lassen sich die Kohärenzlängen ξ_{\perp} und ξ_{\parallel} sowie der Anisotropiefaktor α_{aniso} mit den folgenden Formeln bestimmen:^[173]

$$\mu_0 H_{c2\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2} \quad (2)$$

$$\mu_0 H_{c2\parallel} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}\xi_{\perp}} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{aniso}} = \frac{\mu_0 H_{c2\parallel}}{\mu_0 H_{c2\perp}} \quad (4)$$

wobei Φ_0 das magnetische Flussquantum ist.

Die Kohärenzlänge ξ einer polykristallinen Sc_3CoC_4 -Probe (187 \AA)^[47] ist größer als die Werte für ξ_{\perp} (51 \AA) und ξ_{\parallel} (108 \AA) des Whiskers (Probe **46**). Mit Gleichung (4) ergibt sich ein Anisotropiefaktor von 2,2 für Sc_3CoC_4 , der im Vergleich zu NbSe_3 ($\alpha_{\text{aniso}} = 5,5$)^[155] kleiner ist. Parallel zur kristallographischen a -Richtung ($\mu_0 H \parallel a$) ist das obere kritische Magnetfeld für Sc_3CoC_4 größer als senkrecht zu a ($\mu_0 H_{c2\perp a}$). Die supraleitenden Wechselwirkungen sind somit parallel zu den $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Ketten (a -Richtung) schwächer als parallel (b -Richtung) oder senkrecht zu den $[\text{CoC}_4]_{\infty}$ -Ketten (c -Richtung). Bei der Verwendung der Whisker ist es jedoch nur möglich, das magnetische Feld senkrecht und parallel zur a -Achse anzulegen, da sich die beiden anderen Kristallachsen nicht eindeutig an der Kristallmorphologie erkennen lassen (siehe folgendes Kapitel 3.2.2).

3.2.2 Kombinierte elektrische Widerstands- und Einkristallbeugungsexperimente an Sc_3CoC_4

Vergleicht man $\rho(T)$ -Messungen verschiedener Sc_3CoC_4 -Einkristalle, so wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit sowohl ein großer Temperaturbereich der T_c^{onset} -Werte ($\Delta T_c^{\text{onset}} \sim 1,5$ K) oder teilweise kein supraleitender Übergang oberhalb von 1,8 K (siehe Abbildung 3-6) beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die bei Normaldruck beobachteten supraleitenden Eigenschaften stark von der Probenhistorie und der Kristallqualität beeinflusst werden. Um die kristalline Probenqualität entlang eines Sc_3CoC_4 -Whiskers zu untersuchen und mit dem $\rho(T)$ -Verlauf der einzelnen Kristallsegmente zu korrelieren, wurde ein Sc_3CoC_4 -Whisker mit 4-Platindrähten kontaktiert und $\rho(T)$ zwischen 300 K und 1,8 K gemessen (Probe 48, siehe Abbildung A-12 im Anhang). Die Bildung der Ladungsdichtewelle und der strukturelle Phasenübergang liegen bei 150 K (T_{CDW}) bzw. 78 K (T_S) und der supraleitende Übergang tritt bei $T_c^{\text{onset}} = 4,9$ K auf. Obwohl dieser Sc_3CoC_4 -Whisker aus einer mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C -angereicherten $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Probe erhalten wurde, zeigen die $\rho(T)$ -Messungen die drei charakteristischen Übergänge bei ähnlichen Temperaturen wie für einen $\text{Sc}_3\text{Co}^{12}\text{C}_4$ -Whisker. Eine genauere Betrachtung des $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopeneffekts in Sc_3CoC_4 ist in Kapitel 3.3.3 zu finden.

Anschließend wurde der temperaturabhängige Widerstand, $R(T)$, paarweise zwischen allen vier Kontakten, d.h. an der Kristallspitze (1), in der Kristallmitte (2) und am Kristallfuß (3) gemessen, wobei der gesamte Whisker am Kristallfuß von der polykristallinen Probe entfernt wurde (siehe Abbildung 3-8a-d). Eine vierte $R(T)$ -Messung wurde zwischen den beiden äußeren Kontakten (Kristallspitze und -fuß, 4; siehe Abbildung 3-8e) durchgeführt. Die $R(T)$ -Werte sind bei allen vier Messungen sehr hoch ($R(T) > 8,5 \Omega$), da auch sämtliche Kontaktwiderstände bei den 2-Punkt $R(T)$ -Messungen mitgemessen werden ($R(T)$ bei der 4-Punkt-Messung $\leq 0,4 \Omega$). Beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 1,8 K ist für die Messungen an der Kristallspitze (1) und über den gesamten Kristallbereich (4) ein minimaler $R(T)$ -Anstieg bis ca. 270 K zu sehen. Anschließend wird mit abnehmender Temperatur metallisches Verhalten bis ca. 50 K beobachtet, wobei der $R(T)$ -Abfall bei ~ 170 K (1) und in der Kristallmitte (2) leicht abflacht und $R(T)$ unterhalb von 80 K (1) konstant wird. Mit weiter sinkender Temperatur steigt $R(T)$ für $T(1) < 50$ K bzw. $T(2) < 40$ K stark an. Ein supraleitender Übergang ($T \geq 1,8$ K) setzt weder bei der $R(T)$ -Messung an der Kristallspitze (1) noch in der Kristallmitte (2) ein. Die Temperaturverläufe von $R(T)$ am Kristallfuß (3) und über den gesamten Kristallbereich (4) sind vergleichbar mit der 4-Punkt-Messung des Whiskers (siehe Abbildung A-12 im Anhang). Hier wird ein monotoner Abfall von $R(T)$ mit abnehmender Temperatur beobachtet und bei ca. 80 K (4) ist die Bildung des strukturellen Phasenübergangs zu erkennen. Die $R(T)$ -Messungen am Kristallfuß (3) und über den gesamten Kristallbereich (4) zeigen auch einen leichten Anstieg von $R(T)$ unterhalb von 30 K und einen sehr kleinen Abfall bei 2,2 K (3 und 4), der durch das Einsetzen des supraleitenden Übergangs der Probe verursacht wird. Bei den $R(T)$ -Messungen der Aufwärmkurven zeigen sich für alle Kristallbereiche Abweichungen vom $R(T)$ -Verlauf oberhalb von 200 K im Vergleich zu den entsprechenden Abkühlkurven.

Die 2-Punkt-Widerstandsmessungen an den verschiedenen Kristallsegmenten legen nahe, dass es zu einem Metall-Halbleiter-Übergang zwischen 50 K (Kristallspitze, 1 und Kristallmitte, 2) und 40 K (Kristallfuß, 3 und gesamter Kristallbereich, 4) kommt. Dieser Übergang ist unterschiedlich stark ausgeprägt, wobei der stärkste halbleitende Anstieg mit abnehmender Temperatur an der Kristallspitze (1) und der schwächste Anstieg am Kristallfuß (3) zu sehen ist. Scherer *et al.*^[45] deuteten bereits auf die elektronische Isolation der quasi-1D $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten in Sc_3CoC_4 aufgrund des Peierls-artigen Übergangs bei 72 K hin. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten $R(T)$ -Messungen an den Kristallsegmenten deuten darauf hin, dass es durch die Peierls-artige Verzerrung in Sc_3CoC_4 zur Ausbildung einer Bandlücke kommt, die sich in einem Metall-Halbleiter-Übergang bei den $R(T)$ -Messungen widerspiegelt. Dieser Metall-Halbleiter-Übergang wird entlang der kristallographischen a -Achse beobachtet, bei der es in der **HT**-Phase zur Ausbildung von $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Ketten kommt. Durch den strukturellen Phasenübergang in die **LT**-Phase verkürzen bzw. verlängern sich die $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Abstände alternierend entlang a , wodurch sich der Metall-Halbleiter-Übergang bei tiefen Temperaturen in den $R(T)$ -Messungen erklären lässt.

Bei genauer Betrachtung der 4-Punkt $\rho(T)$ -Messung des Whiskers (siehe Abbildung A-12 im Anhang) ist ebenfalls ein geringer Anstieg von $\rho(T)$ unterhalb von 10 K zu erkennen, bevor die Probe supraleitend wird. Die gleiche Beobachtung (Anstieg von $\rho(T)$ mit abnehmender Temperatur kurz vor dem supraleitenden Übergang) wird auch für Einkristalle des quasi-1D Supraleiters $\text{Nd}_2\text{Pd}_{0,74}\text{Se}_5$ ^[174] gemacht und in Einkristallen des organischen Supraleiters TTF-TCNQ wird ein Metall-Isolator-Übergang durch einen Peierls-Übergang beobachtet, der zu einer Energielücke an der Fermioberfläche führt.^[49,175] Allerdings ist ein solcher Metall-Isolator-Übergang nur bei TTF-TCNQ-Einkristallen mit exzellenter Morphologie und glatten Oberflächen zu beobachten.^[175]

Um die Kristallinität der einzelnen Kristallsegmente des $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Whiskers mit den entsprechenden $\rho(T)$ -Verläufen zu korrelieren, wurden die Widerstandsdrähte vorsichtig entfernt und der Whisker mittels Einkristall-Röntgenbeugungsstudien charakterisiert. Die Einheitszelle wurde an der Kristallspitze (1), der Kristallmitte (2) und an zwei Stellen des Kristallfußes (3-1 und 3-2, wobei 3-2 näher am Kristallfuß ist) bestimmt (Abbildung 3-9). Es zeigt sich, dass die kristallographische a -Achse parallel zur Länge des Einkristalls ausgerichtet ist, während die beiden anderen Achsen (b , c) schräg innerhalb der nahezu quadratischen Grundfläche des Whiskers liegen (siehe Abbildung 3-10a in Kap. 3.2.3). Die Einheitszellen der einzelnen Kristallabschnitte sind nur um wenige Grad gegeneinander verdreht, was auf eine sehr gute Kristallinität entlang des gesamten $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Whiskers (Länge: ca. 1400 μm) schließen lässt. Die $0kl$ -Ebenen im reziproken Raum der vier Kristallabschnitte sind in Abbildung 3-9 gezeigt. Die Pulverringe, die an der Kristallspitze (1) zu sehen sind (Abbildung 3-9a), lassen sich durch den Silberleitlack erklären, der sich noch von den Widerstandsmessungen auf dem Whisker befindet und aufgrund des geringen Kontaktabstands an der Kristallspitze bei der Einkristall-Röntgenbeugungsstudie teilweise mitgemessen wird. Ansonsten lassen sich ausschließlich scharfe Bragg-Reflexe der **HT**-Phase von Sc_3CoC_4 erkennen (Abbildung 3-9: markiert durch grüne Kreise). Auch in der Kristallmitte (2) ist

eine gute Kristallinität des $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Whiskers zu sehen (Abbildung 3-9b) und bei den Messungen des Kristallfußes (3-1, 3-2) zeigt sich die Bildung einer Zwillingsdomäne (Abbildung 3-9d, e). Der polykristalline Anteil steigt von Kristallbereich (3-1) zu (3-2) an und weist auf eine Verschlechterung der Kristallqualität hin. Das heißt, dass Kristallbereiche des Whiskers nicht einkristallin sind, die sich in der Nähe des Kristallkontakts zur polykristallinen Probe befinden (Kristallfuß), und die höchste Kristallqualität an der Kristallspitze (1) und in der Kristallmitte (2) auftritt (Abbildung 3-9c).

In Kombination der Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente mit den $R(T)$ -Messungen (Abbildung 3-8) zeigt sich, dass in den polykristallinen Bereichen des Whiskers (Kristallfuß, 3) fast ausschließlich metallisches Verhalten in $R(T)$ über den gesamten Temperaturbereich (1,8 K – 300 K) zu sehen ist. Zusätzlich wird bei den $R(T)$ -Messungen dieser polykristallinen Kristallbereiche ein supraleitender Übergang beobachtet (Abbildung 3-8d). Bei einkristallinen Kristallbereichen (Kristallspitze, 1 und Kristallmitte, 2) ist dagegen ein Metall-Halbleiter-Übergang in $R(T)$ zu erkennen, der durch die Peierls-artige Verzerrung in Sc_3CoC_4 beim strukturellen Phasenübergang ($T_S = 78$ K, siehe Abbildung A-12 im Anhang) zustande kommt.

Mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Sc_3CoC_4 -Whiskern lässt sich diese Hypothese allerdings nicht weiter bestätigen, da die Kristalldimensionen entlang der anderen Kristallachsen (b , c) zu klein sind (max. 50 μm Länge) und zusätzlich schräg innerhalb der nahezu quadratischen Grundfläche der Whisker liegen. Dadurch ist eine Kontaktierung parallel zur kristallographischen b - und c -Achse nicht möglich. Aus diesem Grund wurden alternative Verfahren (chemischer Gasphasentransport, Metallfluss) zur Kristallzucht von Sc_3CoC_4 betrachtet, die im folgenden Kapitel 3.2.3 diskutiert werden.

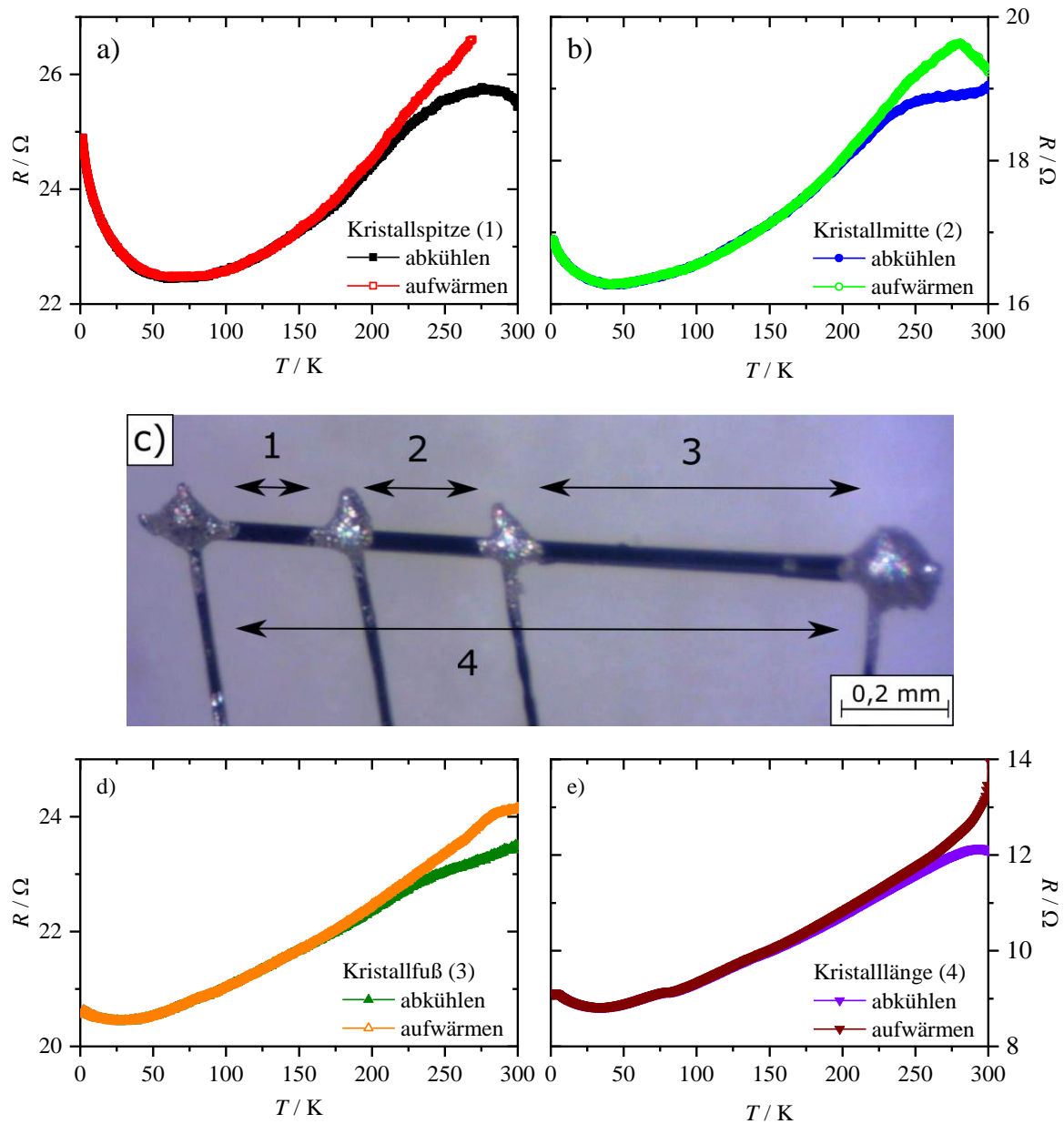


Abbildung 3-8: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand, $R(T)$, eines $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Whiskers (Probe 48) gemessen an verschiedenen Kristallpositionen mit 2 Kontakten. Die Kontaktierung des Whiskers und die Messpositionen sind in (c) gezeigt. Die Abstände zwischen den Kontakten sind für die Kristallspitze (a) 0,12 mm, die Kristallmitte (b) 0,18 mm, den Kristallfuß (d) 0,48 mm und für die Kristalllänge (e) 1,05 mm.

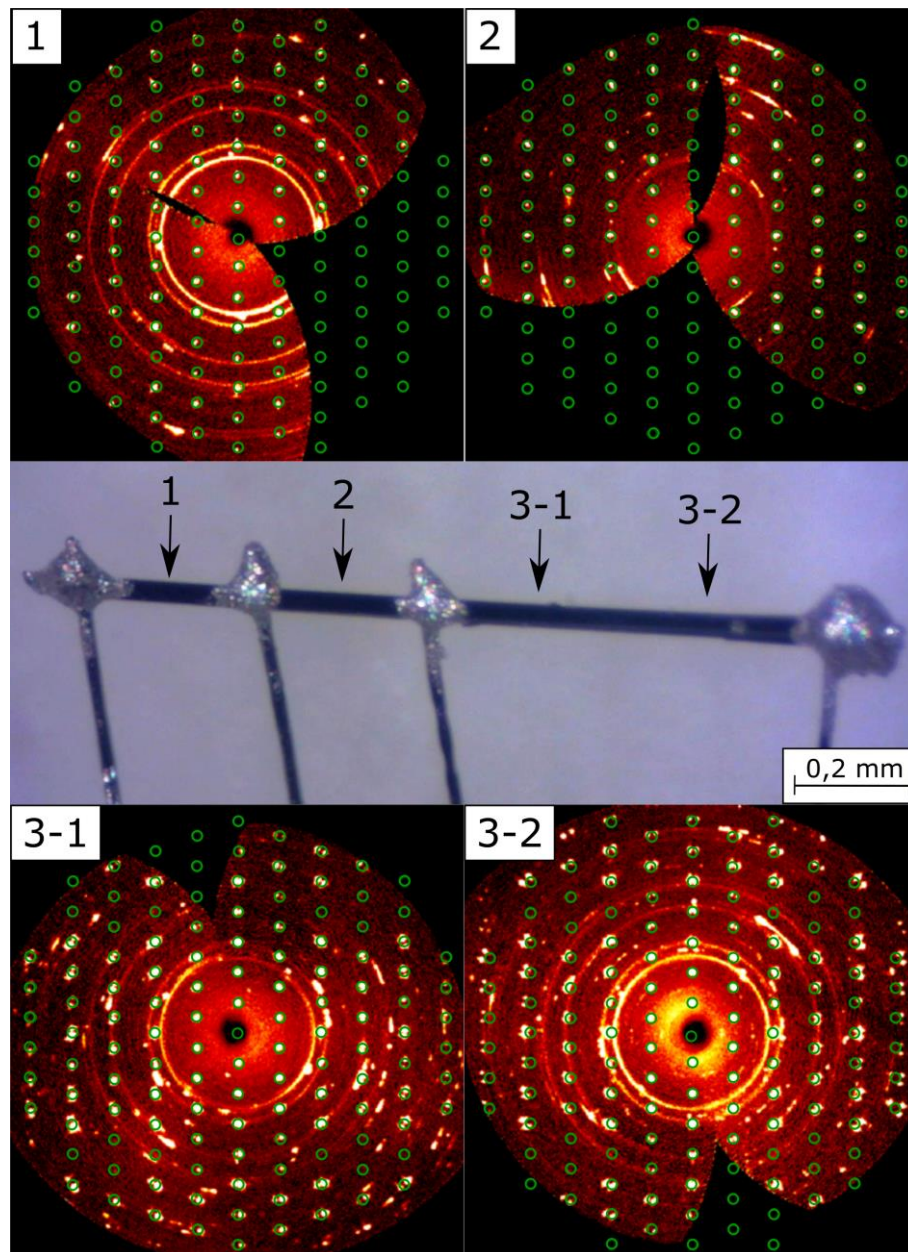


Abbildung 3-9: Reziproke Räume ($0kl$ -Ebenen) der verschiedenen Kristallbereiche eines $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Whiskers (Probe 48). Die Kristallbereiche, bei denen die reziproken Räume aufgenommen wurden, sind in (c) gezeigt. Der Kristallbereich 3-2 befindet sich näher am Kristallfuß (Verbindung mit der polykristallinen Probe).

3.2.3 Kristallzucht von Sc_3CoC_4 -Einkristallen

Das Kristallwachstum von Sc_3CoC_4 über eine chemische Gasphasentransportreaktion wurde mit verschiedenen Transportmedien durchgeführt. Mit Iod wird beim Kristallwachstum auf der warmen Seite lediglich die Bildung sehr kleiner Kristallite beobachtet (Probe **49**), die entweder polykristallin oder stark verzwilligt sind. Beim Wachstum auf der kalten Seite (Probe **50**) wird hingegen nur das Transportmedium in der Wachstumszone gefunden.

Unter Verwendung von Tellurtetrachlorid erfolgt die Bildung von kleinen, leicht unregelmäßigen Kristallen auf der warmen Reaktionsseite (Probe **51**). Die Kristalle sind ca. $70 \times 90 \times 130 \mu\text{m}^3$ groß und zeigen eine sehr gute einkristalline Qualität. Durch die Erhöhung der Transporttemperatur von 600°C (Temperaturgradient: 100°C) auf 700°C (Probe **52**; Temperaturgradient: 100°C) wachsen die Kristalle (max. Dimensionen: $90 \times 150 \times 160 \mu\text{m}^3$), allerdings nimmt die Qualität der Einkristalle ab und es sind bereits kleine polykristalline Bereiche zu erkennen. Bei 800°C (Temperaturgradient: 100°C) kommt es zur Bildung von polykristallinen oder stark verzwilligten Kristalliten (Probe **53**).

Als weiteres Transportmedium wurde Tetrabrommethan verwendet. Sowohl bei 700°C (Probe **54**) als auch bei 800°C (Probe **55**; Temperaturgradient bei beiden Transporttemperaturen: 100°C) wird die Bildung von Einkristallen auf der warmen Reaktionsseite beobachtet, wobei größere Kristalle (Probe **54**: $50 \times 130 \times 135 \mu\text{m}^3$) bei höheren Temperaturen (Probe **55**: $80 \times 125 \times 180 \mu\text{m}^3$) entstehen.

Die Quellenseiten aller hier diskutierten Proben wurden ebenfalls nach Einkristallen untersucht. Es konnten allerdings nur polykristalline oder amorphe Stücke gefunden werden. Das Kristallwachstum von Sc_3CoC_4 scheint somit auf der warmen Reaktionsseite beim chemischen Gasphasentransport stattzufinden. Die sich bildenden Kristalle haben eine Plättchenform und die Kristallachsen liegen nicht parallel zu den Kristallflächen. Zusätzlich sind die beschriebenen Einkristalle für elektrische Widerstandsmessungen zu klein. Um zukünftig größere Sc_3CoC_4 -Einkristalle über die hier vorgestellten chemischen Transportreaktionen zu erhalten, müssen die Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Temperaturgradient, Verhältnis Sc_3CoC_4 :Transportmedium) noch weiter optimiert werden.

In Anlehnung an das erfolgreiche Kristallwachstum von ScB_2C_2 in einer Bleischmelze (siehe Kap. 2.2.1 und 4.2.2), wurden vergleichbare Versuche mit Sc_3CoC_4 durchgeführt. Die Kristallite (Probe **56**) wachsen durch die Temperaturbehandlung, sind allerdings leicht verzwilligt. Eine Übereinstimmung zwischen den Kristallachsen und den Kristallflächen kann nicht beobachtet werden. Auch im Bismutfluss (Probe **57**) ist ein Anwachsen der Sc_3CoC_4 -Kristallgröße zu sehen, allerdings sind die resultierenden Kristallite stark verzwilligt. Für beide Metallflussmethoden empfiehlt es sich das verwendete Temperaturprogramm (siehe Kap. 4.2.2) zu optimieren, da bereits diese ersten beiden Probenansätze vielversprechende Ergebnisse lieferten.

Bei der Verwendung von Zinn für das Kristallwachstum von Sc_3CoC_4 -Einkristallen (Probe **58**) wird die Bildung von großen, nadelförmigen (bis zu $700 \mu\text{m}$) und kleinen plättchenförmigen Kristallen beobach-

tet. Bei der Charakterisierung der Kristalle mit Einkristall-Röntgenbeugungsstudien zeigt sich allerdings, dass es zu einer Zersetzung der Sc_3CoC_4 -Phase durch die Temperaturbehandlung in flüssigem Zinn gekommen ist. Die großen Kristalle können als $\text{Sc}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$ und die kleinen Kristalle als CoSn_3 identifiziert werden.

Wird Lithium als Flussmedium verwendet, so kommt es zum Kristallwachstum von relativ großen Sc_3CoC_4 -Kristalliten (bis zu $800 \times 270 \times 225 \mu\text{m}^3$), die auch bei Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten eine hohe einkristalline Probenqualität aufweisen. Bei der Charakterisierung mehrerer Kristallstellen wird lediglich eine Kristalldomäne beobachtet und die Orientierung der Einheitszellen bleibt gleich. In Abbildung 3-10 ist ein Vergleich zwischen einem Sc_3CoC_4 -Whisker (a: Probe **59**) und im Lithiumfluss gewachsener Kristalle (b: Probe **60**; c: Probe **61**; d: Probe **62**) gezeigt. Im Gegensatz zu den Sc_3CoC_4 -Whiskern wird allerdings kein wohldefinierter Kristallhabitus der Li-Fluss-Probenansätze beobachtet. Es scheint somit zu einem Kristallwachstum von kleinen Sc_3CoC_4 -Einkristallen zu kommen, die bereits in den polykristallinen Pulvern vor der Temperaturbehandlung vorhanden sind. Die Ausrichtung der Zellkonstanten wäre dabei bereits nach der Synthese im elektrischen Lichtbogenofen festgelegt.

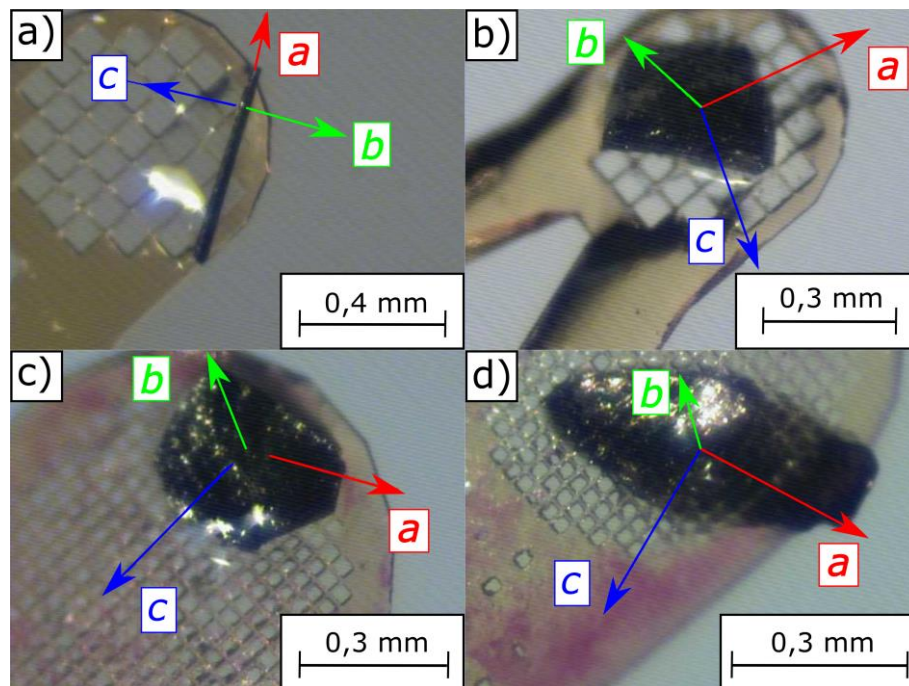


Abbildung 3-10: Aufnahmen von verschiedenen Sc_3CoC_4 -Einkristallen, mit eingezeichneter Orientierung der kristallographischen Achsen a (in rot), b (in grün) und c (in blau). In (a) ist ein Sc_3CoC_4 -Whisker gezeigt, die anderen Sc_3CoC_4 -Einkristalle wurden aus verschiedenen Lithiumflussansätzen erhalten. Die Kristallgrößen sind ca. (a) $560 \times 45 \times 20 \mu\text{m}^3$ für Probe **59**, (b) $385 \times 285 \times 215 \mu\text{m}^3$ für Probe **60**, (c) $385 \times 355 \times 120 \mu\text{m}^3$ für Probe **61** und (d) $585 \times 385 \times 260 \mu\text{m}^3$ für Probe **62**.

Aufgrund der Größe der in der Lithiumschmelze hergestellten Sc_3CoC_4 -Einkristalle, wurden elektrische spezifische Widerstandsmessungen durchgeführt. Wie bereits bei den $\rho(T)$ -Messungen an den Sc_3CoC_4 -Whiskern, so zeigt sich auch bei den Sc_3CoC_4 -Einkristallen aus dem Lithiumfluss (Probe **60**) mit abnehmender Temperatur metallisches Verhalten (Abbildung 3-11a). Die Ausbildung der Ladungsdichtewelle ist bei 139 K zu beobachten. Bei der Abkühlkurve kommt es darüber hinaus zu einem sprunghaftigen Anstieg von $\rho(T)$ beim strukturellen Phasenübergang, $T_S = 57$ K, innerhalb eines Temperaturinkrements von 0,1 K. Schließlich wird der Einkristall bei $T_c^{\text{onset}} = 4,1$ K supraleitend. Im Vergleich zur Abkühlkurve verschiebt sich der Sprung des strukturellen Phasenübergangs in der Aufwärmkurve auf 68 K und zeigt für ansteigende Temperaturen die gleichen Werte wie die Abkühlmessung. Die Hysterese des strukturellen Phasenübergangs lässt sich auch bei temperaturabhängigen Einkristallbeugungsexperimenten an den Sc_3CoC_4 -Einkristallen aus dem Lithiumfluss beobachten.^[176]

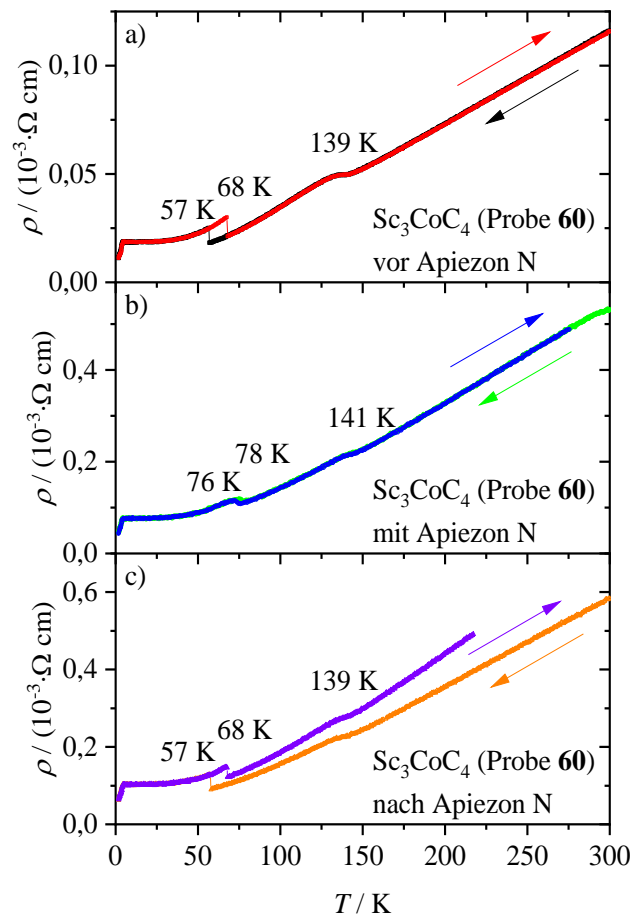


Abbildung 3-11: Temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, eines Sc_3CoC_4 -Einkristalls aus dem Lithiumfluss (Probe **60**) ohne Apiezon N Fett (a), fixiert mit Apiezon N Fett auf einem Saphirchip (b) und nach dem Entfernen des Apiezon N Fetts mit Toluol (c). Die jeweiligen Abkühl- und Aufwärmkurven sind mit Pfeilen in den entsprechenden Farben markiert. Die Aufwärmmessung in (b) wurde nur bis 275 K und in (c) nur bis 215 K gemessen. Die Übergangstemperaturen der Ladungsdichtewelle und des strukturellen Phasenübergangs sind beschriftet.

Um auch bei den großen Einkristallen den Einfluss von äußeren Spannungen auf das Widerstandsverhalten zu überprüfen, wurde ein Kristall (Probe **60**) analog zu den Experimenten mit Apiezon N Fett auf einem Saphirchip fixiert. Es zeigt sich, dass sich die Bildung der Ladungsdichtewelle bei der $\rho(T)$ -Messung in Apiezon N Fett ($T_{\text{CDW}} = 141$ K) im Vergleich zur $\rho(T)$ -Messung ohne Fixierung ($T_{\text{CDW}} = 139$ K) um 2 K zu höheren Temperaturen verschiebt (Abbildung 3-11b). Der strukturelle Phasenübergang wird bei der $\rho(T)$ -Messung in Apiezon N Fett bei 76 K (abkühlen) bzw. 78 K (aufwärmen) beobachtet und erfolgt leicht abgerundet. Der supraleitende Übergang bleibt unverändert bei $T_{\text{c}}^{\text{onset}} = 4,1$ K. Wird das Apiezon N Fett vorsichtig mit Toluol wieder gelöst, so lassen sich die Anomalien der ersten $\rho(T)$ -Messung an dem Sc_3CoC_4 -Einkristall ohne Fixierung bei den gleichen Temperaturen wieder reproduzieren (Abbildung 3-11a und c).

Der Einfluss der Fixierung und der damit ausgeübten Spannungen ist für die Sc_3CoC_4 -Einkristalle aus dem Lithiumfluss zwar vorhanden, allerdings deutlich schwächer ausgeprägt, als für die Sc_3CoC_4 -Whisker. Grund dafür ist das deutlich größere Kristallvolumen der Sc_3CoC_4 -Einkristalle aus dem Lithiumfluss im Vergleich zu den Sc_3CoC_4 -Whiskern. Parallel zu der vorliegenden Arbeit wurden temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen an einem Sc_3CoC_4 -Einkristall aus dem Lithiumfluss (Probe **63**; $600 \times 270 \times 225 \mu\text{m}^3$) in einer Hochdruckzelle bis $P = 1,45(2)$ GPa durchgeführt.^[164] Wie bereits bei vergleichbaren Hochdruckmessungen an Sc_3CoC_4 -Polykristallen,^[57] zeigt sich auch bei den Magnetisierungsmessungen an dem Sc_3CoC_4 -Einkristall aus dem Lithiumfluss eine Erhöhung der Volumenssuszeptibilität durch das Anlegen eines äußeren Drucks.^[164]

Durch die elektrischen Widerstandsmessungen an Sc_3CoC_4 -Einkristallen aus der vorliegenden Arbeit werden die zahlreichen Studien der strukturellen und physikalischen Eigenschaften des niederdimensionalen Metallcarbids Sc_3CoC_4 aus der Literatur^[42,43,45,47,48,57–61,64,65,124,150,151] ergänzt. Vor allem durch die neue Synthesemethode von großen Sc_3CoC_4 -Einkristallen im Metallflussmedium Lithium ergibt sich somit die Möglichkeit, das Strukturmodell und dessen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften detailliert zu untersuchen. Um die supraleitenden Eigenschaften von Sc_3CoC_4 weiter zu analysieren, wird im folgenden Kapitel 3.3 das binäre Phasendiagramm von Sc_3CoC_4 durch die Substitutionsreihen $\text{Sc}_{3-x}\text{T}_x\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_{4-z}\text{M}_z$ diskutiert.

3.3 Einfluss der Substitution auf die supraleitenden Eigenschaften von Sc_3CoC_4

Bei früheren Studien des supraleitenden Übergangs von Sc_3CoC_4 wurde gezeigt, dass es bereits bei einer geringen Modifizierung der elektronischen Struktur der $[\text{CoC}_4]_{\infty}$ -Ketten zu einer erheblichen Beeinflussung von T_{c} kommt.^[64] Durch die Cobaltsubstitutionsreihen $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_4$ mit $\text{T}' = \text{Eisen}$ und Nickel kommt es für kleine Substitutionsgrade $y < 0,1$ zu einer Reduzierung von T_{c} und die Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs, T_{s} , wird zu höheren Temperaturen verschoben. Für

$y > 0,1$ werden sowohl T_c als auch T_s unterdrückt und sind in temperaturabhängigen Messungen des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, zwischen 2 K und 300 K nicht mehr zu beobachten.^[64] Durch die Übergangsmetallsubstitution innerhalb der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten in Sc_3CoC_4 wird die elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(E_F)$ beeinflusst, die durch die Theorie von J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer (BCS-Theorie)^[68,69] über die folgende Formel mit T_c korreliert ist:

$$k_B T_c = 1,13 \hbar \omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(E_F)V}\right] \quad (5)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum \hbar ($= h/2\pi$), der Debye-Frequenz ω_D und der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsstärke V .^[68,69]

Somit stellt der Elementaustausch in Sc_3CoC_4 einen wichtigen chemischen Kontrollparameter für die Supraleitung in diesem niederdimensionalen Metallcarbid dar. Um den Einfluss dieses chemischen Kontrollparameters auf die supraleitenden Eigenschaften von Sc_3CoC_4 systematisch zu untersuchen, werden in Kapitel 3.3.1 zunächst die Substitutionsreihen der Sc-Matrix in $\text{Sc}_{3-x}T_x\text{CoC}_4$ diskutiert. Anschließend wird der Einfluss der Kohlenstoffsubstitution in $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}M_z$ und schließlich der Cobalt-austausch in $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}T'_y\text{C}_4$ untersucht. Dadurch wird schrittweise das binäre Phasendiagramm von Sc_3CoC_4 aufgeklärt und die Stabilität der Sc_3CoC_4 -Phase ermittelt.

Aufgrund der großen Anzahl der unterschiedlichen Substitutionsproben sind in diesem Kapitel lediglich ausgewählte Messungen gezeigt. Eine Übersicht aller Proben (Probe **64** – Probe **104**) ist im Anhang in Tabelle A-1 zu finden.

3.3.1 Substitution der Scandiummatrix in Sc_3CoC_4

Wie von Rohrmoser *et al.*^[124] gezeigt wurde, bestehen im quasi-1D Supraleiter Sc_3CoC_4 teilweise kovalente Wechselwirkungen zwischen den Scandiumatomen und den C_2 -Einheiten der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten. Um den Einfluss der Scandiummatrix auf die supraleitenden Eigenschaften von Sc_3CoC_4 genauer zu untersuchen, wurden diverse Substitutionsreihen der Form $(\text{Sc}_{1-x}T_x)_3\text{CoC}_4$ auf dieser Atomposition durchgeführt. Durch den Sc-Austausch kommt es zur Änderung des elektronischen Systems durch die Reduzierung (z.B. Ca) bzw. die Erhöhung (z.B. Ti) der Elektronenanzahl im Vergleich zu Scandium. Zusätzlich wird durch den von Scandium abweichenden Ionenradius (Sc^{3+} : 0,89 Å)^[115] der Substitutionsatome ein chemischer Druck bei größeren Atomen (z.B. Ca^{2+} : 1,14 Å)^[115] aufgebaut bzw. bei kleineren Atomen (z.B. Ti^{4+} : 0,56 Å)^[115] abgebaut. Darüber hinaus kann durch den gleichzeitigen Austausch der Scandium- und Cobaltatome die Elektronenanzahl im Vergleich zu Sc_3CoC_4 unverändert bleiben (z.B. $\text{Sc}_2\text{CaNiC}_4$ und $\text{Sc}_2\text{TiFeC}_4$). Dadurch, dass sich die Ionenradien von Fe (Fe^{2+} (4-fache Koordination): 0,77 Å)^[115] und Ni (Ni^{2+} (4-fache Koordination): 0,69 Å)^[115] im Vergleich zu Co

(Co^{2+} (4-fache Koordination): $0,72 \text{ \AA}$)^[115] nur minimal unterscheiden, wird der chemische Druck bei diesen Sc-Co-Substitutionsreihen lediglich durch den Austausch der Scandiumatome beeinflusst.

Bei der Scandiumsubstitutionsreihe mit Calcium, $\text{Sc}_{3-x}\text{Ca}_x\text{CoC}_4$, wird eine Erniedrigung der Elektronenanzahl und der Aufbau eines chemischen Drucks angestrebt. Für kleine Substitutionsgrade $x \leq 0,1$ (Probe **64** und Probe **65**) zeigt sich bei der Charakterisierung der polykristallinen Proben mittels Pulver-Röntgendiffraktion die Bildung von schwachen Zusatzreflexen und eine minimale 2θ -Verschiebung der Sc_3CoC_4 -Reflexpositionen zu kleineren Beugungswinkeln (Probe **65** in Abbildung 3-12a, b). Diese 2θ -Verschiebung weist auf den erfolgreichen Austausch einiger Sc-Atome in der Sc_3CoC_4 -Phase durch Calcium hin. Bei den magnetischen Eigenschaften wird eine Verschiebung der Ladungsdichtewelle ($T_{\text{CDW}}(\text{Sc}_3\text{CoC}_4) = 143 \text{ K}$ ^[45]) zu größeren Temperaturen und eine gleichzeitige Verringerung der strukturellen Phasenübergangstemperatur ($T_{\text{S}}(\text{Sc}_3\text{CoC}_4) = 72 \text{ K}$ ^[45]) beobachtet. Der supraleitende Übergang bleibt dagegen annähernd konstant. Eine exakte Aussage über den Einfluss der Calciumaufnahme auf die supraleitenden Eigenschaften von $\text{Sc}_{3-x}\text{Ca}_x\text{CoC}_4$ ist allerdings nicht einwandfrei möglich, da bei der Lichtbogenofensynthese ein hoher Abdampf und somit ein großer Massenverlust beobachtet wird.

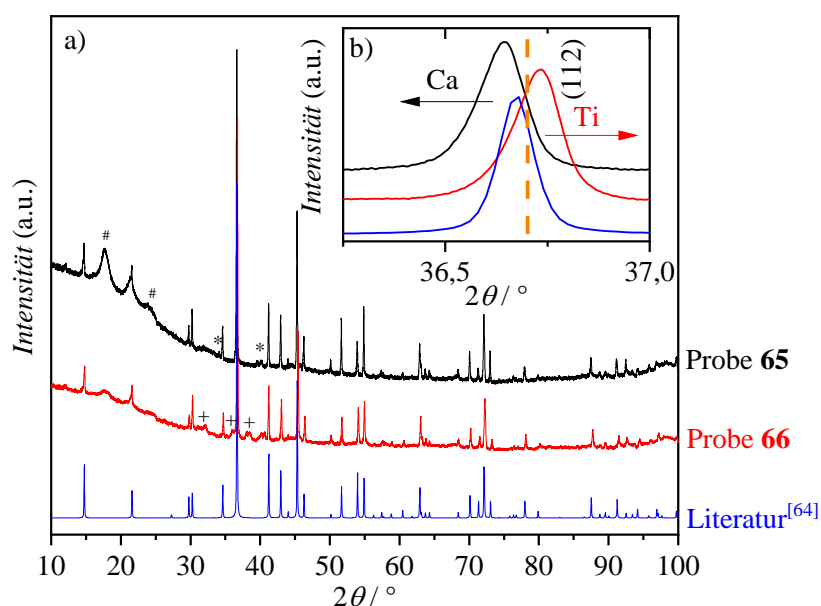


Abbildung 3-12: (a) Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Sc}_{2,9}\text{Ca}_{0,1}\text{CoC}_4$ (Probe **65**, schwarz) und $\text{Sc}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CoC}_4$ (Probe **66**, rot) mit einem simulierten Diffraktogramm der HT-Phase von Sc_3CoC_4 ^[64] (Literatur, blau). Die Zusatzreflexe bei niedrigen Beugungswinkeln (#) werden durch Vakuumfett hervorgerufen, dass zum Befestigen der Pulver auf den Probenträgern verwendet wurde. Fremdphasenreflexe sind mit Sternen (Probe **65**) bzw. Kreuzen (Probe **66**) hervorgehoben. Die minimale 2θ -Verschiebung der Reflexpositionen wird anhand des (112)-Reflexes in (b) veranschaulicht.

Solche Syntheseprobleme treten bei der Substitutionsreihe mit Titan, $\text{Sc}_{3-x}\text{Ti}_x\text{CoC}_4$, nicht auf, bei der es im Vergleich zu Sc_3CoC_4 zu einer Erhöhung der Elektronenanzahl und einer Reduzierung des chemischen Drucks kommt. Hier zeigt sich die erfolgreiche Ti-Aufnahme ($x = 0,1$; Probe **66**) durch die

2θ -Verschiebung der Sc_3CoC_4 -Reflexpositionen zu größeren Beugungswinkeln (Abbildung 3-12a,b). Allerdings entsteht bereits bei einem solch geringen Substitutionsgrad die Fremdphase Sc_3C_4 (markiert durch Kreuze in Abbildung 3-12a), was daraufhin weist, dass bei größeren Titananteilen die Sc_3CoC_4 -Phase unter den Synthesebedingungen nicht mehr stabil ist. In der molaren Suszeptibilität von Probe **66** wird weder der strukturelle Phasenübergang noch die Bildung der Ladungsdichtewelle beobachtet. Der supraleitende Übergang von $\text{Sc}_{2,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CoC}_4$ verschiebt sich im elektrischen Widerstand, $\rho(T)$, von 4,5 K^[45] ($x = 0$) auf 3,5 K ($x(\text{Ti}) = 0,1$), während für $x = 0,2$ (Probe **67**) kein supraleitender Übergang beobachtet wird. Diese Ergebnisse werden durch weitere Titansubstitutionen mit $x = 0,01, 0,05$ und $0,1$ bestätigt.^[63]

In Substitutionsansätzen mit dem magnetischen Element Dysprosium, $\text{Sc}_{3-x}\text{Dy}_x\text{CoC}_4$, werden die magnetischen Eigenschaften von Sc_3CoC_4 beeinflusst und ein chemischer Druck durch den größeren Dy-Ionenradius (Dy^{3+} : 1,05 Å)^[115] im Vergleich zu Sc (Sc^{3+} : 0,89 Å)^[115] aufgebaut. Bei geringen Dy-Anteilen ($x = 0,03$ und $0,1$; Probe **68** bzw. Probe **69**) wird in Pulver-Röntgendiffraktionsstudien eine leichte Vergrößerung der Zellkonstanten beobachtet. Allerdings zeigen REM-EDX-Analysen, dass freies Dysprosium in den Proben vorliegt. Dieses freie Dy dominiert das magnetische Verhalten der hergestellten Proben (Ferromagnetismus)^[115] und die erhaltenen effektiven magnetischen Momente lassen sich vollständig mit den eingewogenen Mengen der Dy^{3+} -Ionen beschreiben. Eine erfolgreiche Dy-Aufnahme der Sc_3CoC_4 -Phase ist somit unwahrscheinlich. Darauf deutet auch die im Vergleich zu Sc_3CoC_4 ^[45] unveränderliche supraleitende Übergangstemperatur in $\rho(T)$ bei 4,5 K hin.

Für die Scandiumsubstitutionsreihen, $\text{Sc}_{3-x}[\text{Y}/\text{Lu}]_x\text{CoC}_4$, mit den Elementen Yttrium (Y^{3+} : 1,04 Å)^[115] $x = 0,1, 0,2, 1, 3$; Probe **70** – Probe **73**) und Lutetium (Lu^{3+} : 1,00 Å)^[115] $x = 3$; Probe **74**) zeigt sich, dass für geringe x -Werte ($< 0,2$) zwar noch ein T_c von 4,5 K beobachtet wird, aber die Bildung von YC_2 ebenfalls einsetzt. Oberhalb von $x = 0,2$ kommt es ausschließlich zur Bildung von binären oder anderen ternären Verbindungen, beispielsweise YC_2 und YCoC_2 . Bei der Darstellung von Mg_3CoC_4 (geringere Elektronenanzahl und geringerer chemischer Druck als Sc_3CoC_4) über verschiedene Temperaturprogramme konnte ebenfalls kein erfolgreicher Austausch der Sc-Matrix beobachtet werden.^[62]

Bei dem gleichzeitigen Austausch der Scandium- und der Cobaltatome der Form $\text{Sc}_{3-x}\text{T}_x\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_4$ mit Calcium (T) und Nickel (T') (Probe **75** – Probe **78**) bzw. Titan (T) und Eisen (T') (Probe **79** und Probe **80**) bleibt für geringe Substitutionsgrade ($x \leq 0,1$) die Sc_3CoC_4 -Phase erhalten und es werden lediglich kleine 2θ -Verschiebungen der Sc_3NiC_4 - bzw. Sc_3FeC_4 -Reflexpositionen beobachtet. Bei magnetischen Messungen wird ein Curie-Weiss-Verhalten beobachtet und ein supraleitender Übergang tritt für beide Probenansätze (Probe **76**, Probe **79**) nicht auf. Für Stöchiometrien mit $x = 1$, $\text{Sc}_2\text{CaNiC}_4$ und $\text{Sc}_2\text{TiFeC}_4$, bilden sich ausschließlich Fremdphasen ($\text{ScNiC}_2/\text{ScFeC}_2$, ScC , TiC) und die Bildung einer zu Sc_3CoC_4 ähnlichen kristallinen Phase ist in den entsprechenden Pulver-Röntgendiffraktogrammen nicht zu erkennen. Neben Curie-Weiss-Verhalten im Magnetismus zeigt sich allerdings für beide $\text{Sc}_{3-x}\text{T}_x\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_4$ -Zusammensetzungen mit $x = y = 1$ ein supraleitender Übergang bei ca. 2,4 K. Die Bildung dieser supraleitenden Phase scheint dabei abhängig von den Synthesebedingungen zu sein. So

zeigt sich für die Probenansätze $\text{Sc}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NiC}_4$ mit $x = 0,1$ und 1 , dass durch hohe Abkühlraten nach der Lichtbogenofensynthese ein größerer Volumenanteil der supraleitenden Phase resultiert. Für langsame Abkühlraten wird die Bildung der Fremdphase für $x = 0,1$ nicht beobachtet, während für $x = 1$ die gleichen Eigenschaften wie für die $\text{Sc}_{3-x}\text{Ca}_x\text{NiC}_4$ -Proben mit hohen Abkühlraten auftreten. Bei der unbekannten supraleitenden Phase handelt es sich um eine metastabile Verbindung, deren Anteil an den entsprechenden Proben sich durch Ausheilen bei 900°C (1 Woche) reduziert. Da sowohl bei $\text{Sc}_2\text{CaNiC}_4$ (Probe **77**) also auch bei $\text{Sc}_2\text{TiFeC}_4$ (Probe **80**) vergleichbare supraleitende Eigenschaften beobachtet werden, könnte die unbekannte Phase ausschließlich aus Scandium und Kohlenstoff bestehen. Während für das Scandiumcarbid Sc_3C_4 oberhalb von 2 K lediglich metallisches Verhalten und Pauli-Paramagnetismus beobachtet wird,^[177] könnte ScC_2 die supraleitende Phase darstellen, das aber bisher nicht in Reinform synthetisiert werden konnte.^[178] Die Dicarbid LuC_2 und YC_2 können dagegen im Lichtbogenofen dargestellt werden und zeigen einen supraleitenden Übergang bei $3,33\text{ K}$ bzw. $3,75\text{ K}$ ^[178] und liegen somit in der Nähe des supraleitenden Übergangs (ca. $2,4\text{ K}$) der unbekannten $\text{Sc}_{3-x}\text{TxCo}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_4$ -Phasen. Allerdings sind zusätzliche Untersuchungen nötig, um die metastabile, supraleitende Phase abschließend zu identifizieren.

Die Substitutionsreihen $\text{Sc}_{3-x}\text{TxCoC}_4$ und $\text{Sc}_{3-x}\text{TxCo}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_4$ zeigen somit, dass sich die Scandium-atome in der Sc_3CoC_4 -Phase nur bis zu einem geringen Substitutionsgrad ($x \leq 0,2$) ersetzen lassen. Für höhere x -Werte wird bei der Lichtbogenofensynthese die Bildung von anderen binären und ternären Phasen (z.B. Sc_3C_4) bevorzugt. Der Ionenradius von Scandium ($0,89\text{ Å}$)^[115] scheint ideal zu sein, um die teilweise kovalenten Wechselwirkungen zu den C_2 -Einheiten der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten aufzubauen. Um diese Wechselwirkung weiter zu untersuchen, werden im folgenden Kapitel 3.3.2 die Kohlenstoffsubstitutionsreihen der Form $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{M}_z$ und deren Einfluss auf den supraleitenden Übergang sowie auf die Stabilität der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten in Sc_3CoC_4 untersucht.

3.3.2 Substitution der Kohlenstoffatome in Sc_3CoC_4

Um das binäre Phasendiagramm von Sc_3CoC_4 zu untersuchen und dabei die supraleitenden Eigenschaften von Sc_3CoC_4 in Abhängigkeit der elektronischen Struktur sowie des chemischen Drucks innerhalb der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten zu analysieren, wurden Kohlenstoffsubstitutionsreihen, $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{M}_z$, synthetisiert. Ausgehend von Kohlenstoff (kovalenter Radius: $0,77\text{ Å}$)^[115] führt ein Austausch mit Bor ($0,88\text{ Å}$)^[115] oder Silizium ($1,17\text{ Å}$)^[115] zum Aufbau eines chemischen Drucks bzw. bei dem Austausch mit Stickstoff ($0,70\text{ Å}$)^[115] zu einem negativen chemischen Druck. Gleichzeitig erniedrigt sich die Elektronenanzahl (Bor), bleibt gleich (Silizium) oder erhöht sich (Stickstoff).

Bei der Borsubstitutionsreihe der Sc_3CoC_4 -Phase der Form $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{B}_z$ mit $z = 0,2; 0,4$ und 2 (Probe **81** – Probe **83**) zeigt sich in den Pulver-Röntgendiffraktogrammen bereits für geringe Borkonzentrationen die Bildung von Fremdphasen (Sc_2C_3 , ScCo_2), deren Anteil sich mit ansteigendem Borgehalt z

erhöht. In den magnetischen Eigenschaften und dem elektrischen Widerstand lassen sich keinerlei Anzeichen auf einen strukturellen Phasenübergang oder für das Einsetzen der Ladungsdichtewelle beobachten. Auch ein supraleitender Übergang oberhalb von 2 K ist nicht mehr zu erkennen.

Für die Substitutionsreihe mit Stickstoff der Form $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{N}_z$ wird die Sc_3CoC_4 -Probe in einer gemischten Atmosphäre aus N_2 und Ar in einem Lichtbogenofen aufgeschmolzen. Auf diese Weise absorbiert die aufgeschmolzene Probe den Stickstoff des Hochtemperaturplasmas des Lichtbogens.^[179] Mit dieser Methode wurden zwei verschiedene $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{N}_z$ -Proben synthetisiert. Für die erste Probe wurde eine unterstöchiometrische $\text{Sc}_3\text{CoC}_{3,8}$ -Probe hergestellt (Probe **84**) und charakterisiert (Pulver-Röntgendiffraktion, magnetische Messungen). Die zweite Probe wurde als stöchiometrische Sc_3CoC_4 -Probe (Probe **85**) synthetisiert. Anschließend wurden beide Probe in einer N_2/Ar -Atmosphäre erneut aufgeschmolzen und eine geringe Massenzunahme (ca. 1 m%) wurde in beiden Fällen beobachtet. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der beiden $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{N}_z$ -Proben (Abbildung 3-13a) zeigen, dass es für die Kohlenstoff-unterstöchiometrische Probe **84** zur Bildung von Zusatzreflexen kommt, die allerdings nicht identifiziert werden konnten. Für beide in der N_2/Ar -Atmosphäre aufgeschmolzenen $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{N}_z$ -Proben wird aber die Bildung von zwei Fremdphasen (ScCoC_2 , ScN) beobachtet, was auf eine Zersetzung der Sc_3CoC_4 -Hauptphase durch die Synthesebedingungen hinweist. Die temperaturabhängigen Messungen der Volumenssuszeptibilität, $\chi_v(T)$, der $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{N}_z$ -Proben (Abbildung 3-13b) zeigen, dass es zu einer deutlichen Reduzierung der kritischen Übergangstemperatur T_c^{onset} von 4,3 K (Sc_3CoC_4 -Probe **42**) auf 2,7 K (C-unterstöchiometrische Probe **84**) kommt. Nach der Stickstoffaufnahme liegt der T_c^{onset} -Werte bei 3,3 K (Probe **84**) bzw. 4,1 K (Probe **85**) und lässt sich eher durch eine Kohlenstoff-Unterstöchiometrie ($\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}$) erklären, als mit einer erfolgreichen Stickstoffaufnahme der Sc_3CoC_4 -Phase.

Bei der Synthese einer $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{Si}_z$ -Probe mit einer geringen Konzentration Silizium ($z = 0,32$; Probe **86**) bildet sich die Fremdphase Sc_3C_4 ^[177] und eine Reduzierung von T_c^{onset} ist zu beobachten. Diese scheint allerdings erneut eher durch eine Kohlenstoff-Unterstöchiometrie der Form $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}$ verursacht zu werden, als durch eine erfolgreiche Siliziumaufnahme der Sc_3CoC_4 -Phase.

Durch die $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}M_z$ -Substitutionsreihen mit $M = \text{B}, \text{N}, \text{Si}$ zeigt sich, dass die Bildung der C_2 -Einheiten in den $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten bereits durch geringe Substitutionsgrade $z \geq 0,2$ unterdrückt wird. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Sc-Substitutionsreihen (siehe Kap. 3.3.1: $\text{Sc}_{3-x}T_x\text{CoC}_4$ und $\text{Sc}_{3-x}T_x\text{Co}_{1-y}T'_y\text{C}_4$) lässt sich somit festhalten, dass die teilweise kovalenten Wechselwirkungen zwischen der T -Matrix und den Nichtmetallen der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten lediglich mit $T = \text{Scandium}$ und Kohlenstoff ausgebildet werden. Sowohl scheint die Elektronenanzahl als auch die Atomgröße dieser beiden Atome ideal für die Bildung der Sc_3CoC_4 -Phase zu sein.

Eine weitere Möglichkeit, die C_2 -Einheiten in den $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten zu modifizieren, ist der ^{12}C -Kohlenstoffisotopenaustausch mit ^{13}C -Kohlenstoff der Form $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}_{1-z}^{13}\text{C}_z)_4$. Abgeleitet von Gleichung (5) aus der BCS-Theorie (siehe Kap. 3.3) ergibt sich, dass die Debye-Frequenz ein Kontrollparameter der

supraleitenden Übergangstemperatur ist, was sich experimentell durch eine Isotopensubstitution untersuchen lässt. Die Auswirkungen einer solchen $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff-Isotopensubstitution auf die supraleitenden Eigenschaften des niederdimensionalen Metallcarbids $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}/^{13}\text{C})_4$ werden im folgenden Kapitel 3.3.3 diskutiert.

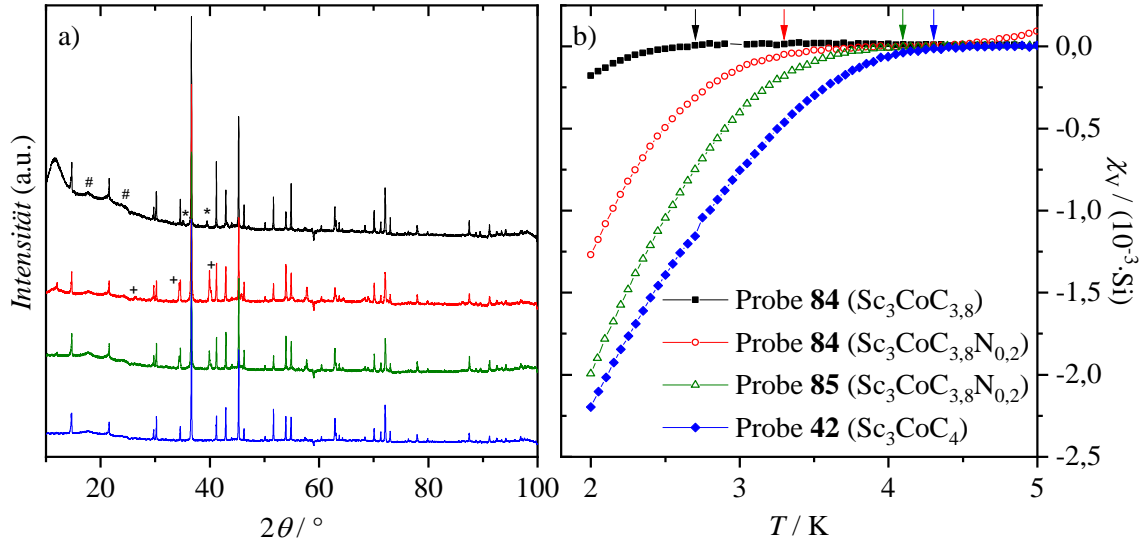


Abbildung 3-13: (a) Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der C-unterstöchiometrischen Probe **84** ($\text{Sc}_3\text{CoC}_{3,8}$, schwarz), der beiden in einer N_2/Ar -Atmosphäre aufgeschmolzenen Proben **84** und **85** ($\text{Sc}_3\text{CoC}_{3,8}\text{N}_{0,2}$, rot bzw. grün) und einer stöchiometrischen Sc_3CoC_4 -Probe **42**. Die Zusatzreflexe (#) bei kleinen Beugungswinkeln werden durch Vakuumfett hervorgerufen, das zur Befestigung auf den Probenträgern verwendet wurde. Die Fremdphasenreflexe sind mit Sternen und Kreuzen markiert. (b) Temperaturabhängige Volumenssuszeptibilität, $\chi_v(T)$, der vier Proben. Die Temperaturen, an denen der supraleitende Bereich beginnt (T_c^{onset}) sind durch Pfeile in den entsprechenden Farben markiert.

3.3.3 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff-Isotopeneffekt in Sc_3CoC_4

Aus der BCS-Theorie ergibt sich, dass die supraleitende Übergangstemperatur, T_c , von (i) der elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(E_F)$, (ii) der Debye-Frequenz ω_D und (iii) der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsstärke V abhängt (siehe Gl. (5) in Kap. 3.3).^[68,69] Der Einfluss von ω_D auf T_c kann experimentell mit einer Isotopensubstitution untersucht werden und wurde erstmals 1950 unabhängig voneinander von E. Maxwell^[70] und Reynolds *et al.*^[71] bei der Untersuchung von Quecksilberisotopen entdeckt. H. Fröhlich^[180,181] und J. Bardeen^[182,183] beschrieben den Zusammenhang, dass T_c proportional zur Isotopenmasse $M_{\text{molar}}^{-\alpha}$ (α : Isotopenkoeffizient) ist. Für eine Isotopensubstitution, beispielsweise bei einer $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Substitution, ergibt sich unter Verwendung der harmonischen Annäherung für die Phononenmoden, von der direkt die Debye-Frequenz ω_D erhalten wird, und der adiabatischen Migdal-Annäherung^[184] ein Referenzwert von $\alpha = 0,5$.^[68,69]

$$\frac{T_c^{12\text{C}}}{T_c^{13\text{C}}} = \frac{1,13\hbar\omega_D^{12\text{C}} e^{-\frac{1}{N(E_F)V}}}{1,13\hbar\omega_D^{13\text{C}} e^{-\frac{1}{N(E_F)V}}} = \frac{\omega_D^{12\text{C}}}{\omega_D^{13\text{C}}} = \sqrt{\frac{\frac{k}{M_{\text{molar}}(^{12}\text{C})}}{\frac{k}{M_{\text{molar}}(^{13}\text{C})}}} = \left(\frac{M_{\text{molar}}(^{12}\text{C})}{M_{\text{molar}}(^{13}\text{C})}\right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Innerhalb dieser Annäherung sind $N(E_F)$, die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ und die Kraftkonstante k unabhängig von der atomaren Masse.^[185]

Der Isotopenkoeffizient α folgt für die meisten Elementsupraleiter dem BCS-Wert von $\frac{1}{2}$, z.B. für Hg,^[70,71] Cd und Tl.^[186] Es werden allerdings auch deutliche Abweichungen vom idealisierten α -Wert in der Literatur^[76] diskutiert: Beispielsweise bei elementarem Uran ($\alpha = -2,2$ ^[72,73]), H_3S bei einem äußeren Druck von $P = 130$ GPa ($\alpha(\text{H/D}) = 2,37$ ^[75]) oder bei der $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopensubstitution in SrTiO_3 ($\alpha \approx -10$ ^[74]). Mögliche Erklärungen für große positive α -Werte sind die Nähe des supraleitenden Zustands zu einem Lifshitz-Übergang^[187,188] und das Zusammenbrechen der Migdal-Annäherung, was vor kurzem als Grund für den hohen α -Wert (2,37) bei H_3S unter Druck diskutiert wurde.^[189]

Ein negativer Isotopenkoeffizient (inverser Isotopeneffekt) wird auch im Palladiumhydrid PdH beobachtet.^[190] In diesem Fall wird das Auftreten eines negativen α -Werts mit der Abhängigkeit der Isotopenmasse M_{molar} mit der Elektron-Phononen-Kopplungskonstanten λ und durch anharmonische Effekte erklärt.^[191,192] Neuere Berechnungen an PdH unter verschiedenen äußeren Drücken weisen allerdings darauf hin, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in diesem System eine größere Rolle spielt, als die Elektron-Phonon-Wechselwirkung.^[193] Obwohl der externe Druck P bei PdH nur einen geringen Einfluss auf den α -Wert hat,^[193] wird beispielsweise ein Vorzeichenwechsel bei der $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ -Substitution oberhalb von ~ 21 GPa beobachtet.^[194] Aufgrund des großen experimentellen Fehlers wird diese Beobachtung allerdings noch in Frage gestellt.^[195]

Auch bei der Untersuchung des $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff-Isotopeneffekts werden in der Literatur teilweise große Abweichungen des experimentellen Isotopenkoeffizienten vom theoretischen BCS-Wert $\alpha = 0,5$ ^[68,69] beobachtet. Für den zweidimensionalen (2D) organischen Supraleiter $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ wird ein α -Wert von $+3$ ^[196] und für durch chemische Gasphasenabscheidung gewachsene supraleitende Diamantschichten werden α -Werte zwischen $+1,4$ und $+1,8$ berichtet.^[197] Als eine mögliche Erklärung für diese ungewöhnlich großen α -Werte schlagen Carbotte *et al.*^[198] und Kresin *et al.*^[199] Paarbrechungseffekte beispielsweise durch magnetische Verunreinigungen vor, was sich sowohl bei konventionellen als auch bei Hochtemperatursupraleitern beobachten lässt.^[199] Andere Erklärungen zielen auf die Anwesenheit einer ausgeprägten Phononen-Anharmonizität oder auf eine spezielle Form der Elektronenzustandsdichte an der Debye-Energie, $\hbar\omega_D$, und der Fermi-Energie, E_F .^[200,201] Bei der $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Substitution in YC_2 wird ein Isotopenkoeffizient von $0,5 \pm 0,1$ beobachtet,^[78] während keine T_c -Verschiebung innerhalb der Messungenauigkeit bei $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ zu sehen ist.^[77] Interessanterweise erklären Simon *et al.*^[77] das unterschiedliche Isotopenverhalten der zuletzt genannten Verbindungen durch die unterschiedliche Dimensionalität der beiden Phasen (YC_2 : 3D; $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$: 2D). Da im Strukturmodell von

Sc_3CoC_4 quasi-1D Struktur motive ($[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten) vorliegen,^[45,64] gewinnt die $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopensubstitution in diesem niederdimensionalen Metallcarbid durch einen möglichen dimensional Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften zusätzlich an Interesse. Die hier gezeigten Ergebnisse zum $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekt in Sc_3CoC_4 wurden bereits veröffentlicht.^[202]

Zur Untersuchung des Einflusses der $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff-Isotopensubstitution in $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}_{1-z}^{13}\text{C}_z)_4$ mit $z = 0$ (Probe **42**), 0,5 (Probe **87**) und 1 (Probe **88**) auf die supraleitenden Eigenschaften wurden temperaturabhängige Messungen der Volumenssuszeptibilität, $\chi_v(T)$, und des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, durchgeführt (Abbildung 3-14a,b). Für alle polykristallinen $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}_{1-z}^{13}\text{C}_z)_4$ -Proben wird ein breiter supraleitender Übergang in $\chi_v(T)$ und $\rho(T)$ beobachtet, der sich durch einen geringen supraleitenden Volumenanteil von beispielsweise 0,22 v% bei 2 K für $z = 0$ (Probe **42**; Abbildung 3-14a) auszeichnet und keine Sättigung des supraleitenden Volumenanteils besitzt. Durch den sehr breiten Übergangsbereich und die unterschiedliche Krümmung der $\chi_v(T)$ - und der $\rho(T)$ -Kurven ist die Bestimmung der supraleitenden Übergangstemperatur, T_c , sehr fehlerhaft. Um trotzdem vergleichbare Werte für die $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Substitutionsproben zu erhalten, wurden T_c^{onset} -Werte bestimmt, wobei T_c^{onset} die Temperatur ist, bei der der supraleitende Phasenübergang einsetzt (siehe Abbildung 3-7a in Kap. 3.2.1). Es zeigt sich, dass es bei der temperaturabhängigen Messung von $\chi_v(T)$ zu einem Abfall der T_c^{onset} -Werte (Abbildung 3-14a: markiert mit Pfeilen in den jeweiligen Farben) von 4,4(1) K ($z = 0$) auf 4,2(1) K ($z = 1$) kommt. Diese ^{13}C -Isotopenverschiebung von T_c^{onset} zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem vorhergesagten Wert aus der BCS-Theorie. Bei der Anwendung von Gleichung (6) und $T_c^{12\text{C}} = 4,4$ K ergibt sich $T_c^{13\text{C}} = (13/12)^{-0,5} \cdot T_c^{12\text{C}} = 4,23$ K, wobei $T_c^{12\text{C}}$ und $T_c^{13\text{C}}$ die T_c^{onset} -Werte der vollständig substituierten $\text{Sc}_3\text{Co}^{12}\text{C}_4$ bzw. $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ sind. Als Isotopenkoeffizient ergibt sich für die experimentellen Werte aus den Messungen von $\chi_v(T)$ ein α_χ -Wert von 0,58. Zusätzlich zur Erniedrigung der supraleitenden Übergangstemperatur wird mit ansteigendem ^{13}C -Gehalt in $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}_{1-z}^{13}\text{C}_z)_4$ auch eine Reduzierung des supraleitenden Volumens bei $T = 2$ K beobachtet.

Auch bei den $\rho(T)$ -Messungen (Abbildung 3-14b) an den polykristallinen $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}_{1-z}^{13}\text{C}_z)_4$ -Proben (gemessen an mindestens zwei unterschiedlichen Probenstücken) ist ein kontinuierlicher Abfall von T_c^{onset} von 5,2(1) K ($z = 0$) mit ansteigendem ^{13}C -Anteil auf 5,0(1) K zu beobachten und konnte innerhalb der Messungenauigkeiten für alle gemessenen Probenstücke reproduziert werden. Im Vergleich zum α_χ -Wert (0,58) ist der Isotopenkoeffizient der $\rho(T)$ -Messungen an den polykristallinen Proben minimal kleiner ($\alpha_\rho = 0,49$).

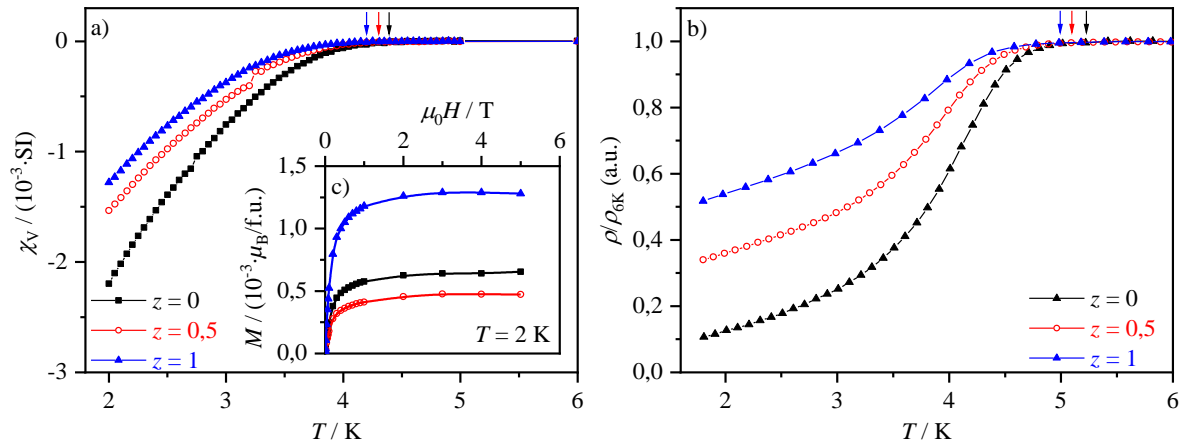


Abbildung 3-14: (a) Temperaturabhängige Volumenssuszeptibilität, $\chi_v(T)$, der polykristallinen Substitutionsreihe $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ mit $z = 0$ (Probe **42**), 0,5 (Probe **87**) und 1 (Probe **88**; Hersteller des ^{13}C -Pulvers: *Sigma Aldrich*). Für einen besseren Vergleich der supraleitenden Anteile wurden die $\chi_v(T)$ -Kurven auf den jeweiligen $\chi_v(8 \text{ K})$ -Wert normiert. (b) Temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, normiert auf den $\rho(6 \text{ K})$ -Wert. (c) Magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessung, $M(\mu_0 H)$, bei 2 K nach dem Abzug eines linearen paramagnetischen Anteils. Die Pfeile in (a) und (b) heben die supraleitenden Übergangstemperaturen, T_c^{onset} , hervor (für Details siehe Text). Die Linien bei allen Messungen dienen der optischen Führung.

Die magnetfeldabhängige Magnetisierung, $M(\mu_0 H)$, der $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ -Substitutionsproben (Abbildung 3-14c) bei 2 K zeigen Sättigungsmagnetisierungen kleiner als $M = 1,5 \cdot 10^{-3} \mu_B / \text{f.u.}$ und werden durch geringe Spuren an magnetischen Verunreinigungen (Fe und/oder Ni) verursacht. Eisen bzw. Nickel stammen sehr wahrscheinlich aus den ^{13}C -Ausgangsproben. Obwohl der Anteil dieser magnetischen Verunreinigungen in den Proben keinem offensichtlichen Trend durch den ansteigenden ^{13}C -Gehalt in den untersuchten $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ -Substitutionsproben zu folgen scheint, ist T_c^{onset} und somit der beobachtete $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekt stark von der Reinheit des ^{13}C -Pulvers abhängig. So werden bei $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ -Proben, die mit ^{13}C -Pulver eines anderen Herstellers (*Cambridge Isotopes*) synthetisiert wurden (Probe **89** und Probe **90**), Sättigungsmagnetisierungen von bis zu $3,79 \cdot 10^{-3} \mu_B / \text{f.u.}$ und bei einer $\rho(T)$ -Messung ein $T_c^{\text{onset}}(z = 1)$ von 2,65 K beobachtet. Die Erklärung für diese große T_c^{onset} -Reduzierung bei der Verwendung des ^{13}C -Pulvers von *Cambridge Isotopes* scheinen magnetische Verunreinigungen wie beispielsweise Fe-Verunreinigungen zu sein. Das liegt an der Tatsache, dass ^{13}C -Kohlenstoff typischerweise durch die katalytische Reduzierung von ^{13}CO mit Wasserstoff auf porösem Eisen (Reduzierung von Fe_2O_3 mit Wasserstoff) als heterogenen Katalysator hergestellt wird.^[203] Zusätzlich wurden bei einer REM-EDX-Analyse der Verbrennungsrückstände der ^{13}C -Pellets beider ^{13}C -Hersteller (*Sigma Aldrich*, *Cambridge Isotopes*) minimale Cr- und Si-Konzentrationen beim ^{13}C von *Cambridge Isotopes* gefunden (für Details siehe Kap. 4.1.1). Bei der Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{C}_4$ -Substitutionsproben (Probe **91** – Probe **93**) mit $y = 0,007$; 0,01 und 1 ist bereits bei sehr kleinen Cr-Konzentrationen ($y = 0,007$) kein supraleitender Übergang oberhalb

von 2 K zu beobachten, während die Sc_3CoC_4 -Phase für $y = 1$ nicht mehr erhalten wird. Die Substitution von Kohlenstoff mit Silizium in der Sc_3CoC_4 -Phase wird nicht durchgeführt (siehe Kap. 3.3.2) und bei einer stöchiometrischen Kohlenstoffeinwaage der Form $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ ist keine Reduzierung der supraleitenden Übergangstemperatur zu erwarten. Die große T_c^{onset} -Reduzierung der $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ -Proben, die mit ^{13}C -Pulver von *Cambridge Isotopes* hergestellt wurden, wird somit durch magnetische Verunreinigungen (Fe und/oder Cr) verursacht. Diese magnetischen Verunreinigungen sind bei den $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Substitutionsproben, die mit ^{13}C -Pulver von *Sigma Aldrich* synthetisiert wurden, nicht signifikant nachweisbar.

Um weitere experimentelle Belege für die beobachtete Isotopenverschiebung von T_c^{onset} zu erhalten und um zusätzlich signifikante Korngrenzeneffekte auszuschließen, die die Ergebnisse der polykristallinen $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ -Proben beeinflussen können, wurde $\rho(T)$ auch an $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ -Whisker mit $z = 0$ und 1 gemessen (Abbildung 3-15a: Probe **43** bzw. Probe **94**). Auch hier wird eine T_c^{onset} -Verschiebung (T_c^{onset} -Werte sind in Abbildung 3-15a durch Pfeile markiert) von 4,4(1) K ($z = 0$) auf 4,2(1) K ($z = 1$) durch den ^{13}C -Austausch beobachtet. Der entsprechende Isotopenkoeffizient α_p (Einkristalle) ist identisch mit dem Wert aus den polykristallinen Magnetisierungsmessungen (0,58) und größer als der α_p (polykristalline Proben)-Wert von 0,49. Bei temperaturabhängigen Magnetisierungsmessung an polykristallinem $\text{Sc}_3\text{Co}^{12}\text{C}_4$ und $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$, die parallel zu der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, wird bei $P = 1,34(2)$ GPa eine T_c^{onset} -Verschiebung von 0,5 K und somit ein Anstieg des Isotopenkoeffizienten auf 1,48 beobachtet.^[164] Obwohl es zu einem supraleitenden Anteil von ca. 70 v%^[164] bei diesem äußeren Druck kommt, ist der supraleitende Übergang weiterhin sehr breit und deutet somit auf den quasi-1D Charakter der Supraleitung in Sc_3CoC_4 hin. Eine Änderung des Isotopenkoeffizienten in Abhängigkeit von P wird beispielsweise auch für $\text{PdH}^{[193]}$ und $\text{H}_3\text{S}^{[204]}$ beobachtet, wobei bei diesen beiden Verbindungen die α -Werte mit ansteigenden P -Werten kleiner werden.

In Abbildung 3-15b ist der $\rho(T)$ -Temperaturverlauf der einkristallinen Whisker der Zusammensetzung $\text{Sc}_3\text{Co}^{12}\text{C}_4$ (Probe **43**) und $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ (Probe **94**; ^{13}C : *Sigma Aldrich*) zwischen 1,8 K und 300 K gezeigt. Für beide Messungen wird ein metallisches Verhalten mit abnehmender Temperatur beobachtet. Die Bildung der Ladungsdichtewelle ist bei $T_{\text{CDW}} = 152$ K bei der $\text{Sc}_3\text{Co}^{12}\text{C}_4$ -Probe **43** bzw. bei $T_{\text{CDW}} = 157$ K bei der $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Probe **94** zu sehen. Auch der strukturelle Phasenübergang wird bei der $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Probe **94** bei einer höheren Temperatur (85 K) als bei der $\text{Sc}_3\text{Co}^{12}\text{C}_4$ -Probe **43** ($T_s = 76$ K) beobachtet. Im Vergleich der Übergangstemperaturen, die in der vorliegenden Arbeit und in der Literatur^[151] an verschiedenen $\text{Sc}_3\text{Co}^{12}\text{C}_4$ -Einkristallen bestimmt wurden, werden Temperaturbereiche zwischen $T_{\text{CDW}} = 76$ K – 84 K (für einen Li-Fluss-Einkristall: 57 K bzw. 68 K, Kap. 3.2.3) und $T_s = 148$ K – 153 K (Li-Fluss-Einkristall: 139 K) beobachtet. Bei einem weiteren $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Whisker (Probe **48**) liegt T_{CDW} bei 150 K und T_s bei 78 K. Der Einfluss des $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenaustauschs auf die Übergangstemperatur der Ladungsdichtewelle und des strukturellen Phasenübergangs in $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ ist somit gering.

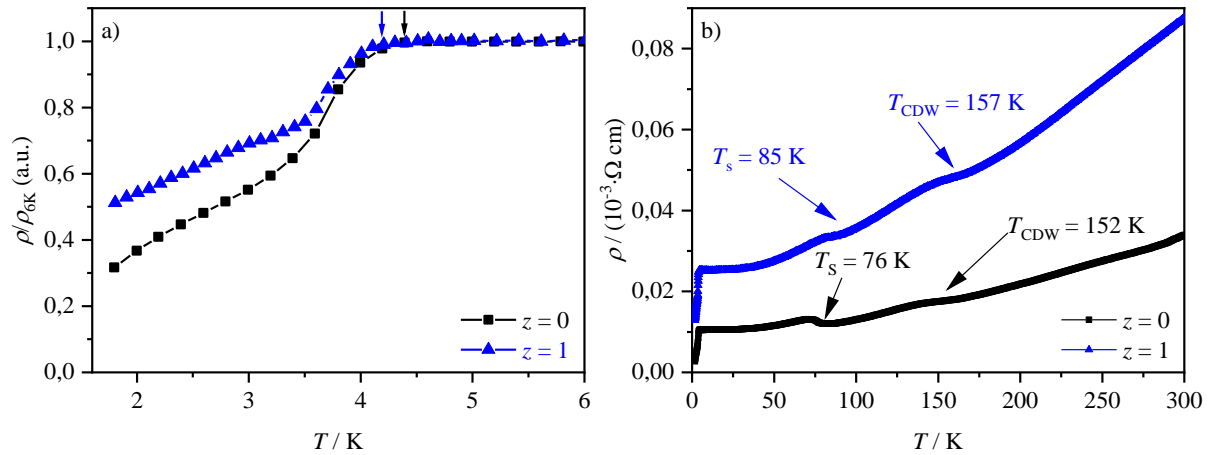


Abbildung 3-15: (a) Temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, normiert auf den $\rho(6 \text{ K})$ -Wert für einen $\text{Sc}_3\text{Co}^{12}\text{C}_4$ - ($z = 0$, schwarze Quadrate, Probe **43**) und einen $\text{Sc}_3\text{Co}^{13}\text{C}_4$ -Whisker ($z = 1$, blaue Dreiecke, Probe **94**). (b) $\rho(T)$ beider $\text{Sc}_3\text{Co}^{(12}\text{C}_{1-z}\text{C}_z)_4$ -Proben zwischen 1,8 K und 300 K. Die Übergangstemperaturen der Ladungsdichtewelle (T_{CDW}) und des strukturellen Phasenübergangs (T_S) sind in den jeweiligen Farben mit den entsprechenden Temperaturen markiert.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels 3.3 angesprochen, lassen sich die Cobaltatome innerhalb der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten in der Kristallstruktur von Sc_3CoC_4 durch Eisen und Nickel substituieren.^[64] Der Einfluss dieses Austauschs auf die Bildung der Ladungsdichtewelle, den strukturellen Phasenübergang und die supraleitenden Eigenschaften in Sc_3CoC_4 wird im folgenden Kapitel 3.3.4 diskutiert. Zusätzlich wird das binäre Phasendiagramm von Sc_3CoC_4 durch weitere Übergangsmetallsubstitution innerhalb der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten erweitert.

3.3.4 Übergangsmetallsubstitution innerhalb der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten in Sc_3CoC_4

Bei der Substitution der Cobaltatome innerhalb der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten der Form $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}T'\text{C}_4$ mit $T' = \text{Fe}$ und Ni lässt sich systematisch die Elektronenanzahl in den festen Lösungen variieren und deren Einfluss auf die elektronischen und physikalischen Eigenschaften untersuchen.^[64] Es zeigt sich, dass bereits bei geringen Substitutionsgraden von $y < 0,1$ die Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs, T_S , zu höheren Temperaturen verschiebt, während es zu einer gleichzeitigen Reduzierung der supraleitenden Übergangstemperatur, T_c , kommt. Wird der Substitutionsgrad weiter erhöht ($y > 0,1$) wird im Temperaturintervall von 2 K bis 300 K weder T_c noch T_S beobachtet.^[64] Die Phasen mit $y = 1$, Sc_3FeC_4 und Sc_3NiC_4 , kristallisieren in der **HT**-Phase von Sc_3CoC_4 (orthorhombisch; Raumgruppe *Immm*)^[42] und für Sc_3FeC_4 wird in temperaturabhängigen Messungen der molaren Suszeptibilität, $\chi(T)$, und des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, eine Anomalie bei 72 K beobachtet.^[65] Diese Anomalie kann vermutlich durch die Bildung einer Ladungsdichtewelle in Sc_3FeC_4 erklärt werden,^[65] dies konnte bis zum Abschluss der vorliegenden Arbeit allerdings noch nicht eindeutig bestätigt werden. Bei einer

isoelektronischen Substitution von Sc_3CoC_4 der Form $\text{Sc}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{C}_4$ (Probe **95**) wird die Bildung bei der Phasen und nicht wie erhofft eine einphasige Zusammensetzung beobachtet, in der die Übergangsmetallpositionen innerhalb der $[T'\text{C}_4]_\infty$ -Ketten abwechselnd von Eisen und Nickel besetzt sind.

Während die Darstellung der $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Phasen mit $T' = \text{Palladium}$ bzw. Platin , die isoelektronisch zu Sc_3NiC_4 sind, nicht erfolgreich durchgeführt werden konnten,^[79] wird bei der Synthese mit $T' = \text{Rhodium}$ bzw. Iridium (isoelektronisch zu Sc_3CoC_4) bereits bei Raumtemperatur die **LT**-Phase von Sc_3CoC_4 (monoklin; Raumgruppe $C2/m$) beobachtet.^[44] Hierbei sind die Übergangsmetallatome $T' = \text{Rh}$ bzw. Ir innerhalb der $[T'\text{C}_4]_\infty$ -Ketten entlang der kristallographischen a -Achse alternierend angeordnet und es kommt somit zwischen den Ketten zu kürzeren und längeren $T' \cdots T'$ -Abständen.^[44] Bei der festen Lösung der Form $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Rh}_y\text{C}_4$ (Probe **96** – Probe **98**) verschiebt T_c wiederum mit ansteigendem y -Wert zu tieferen Temperaturen und T_s zu höheren Temperaturen. Für $y > 0,2$ wird kein supraleitender Übergang oberhalb von 2 K beobachtet.

Bei dem zu Sc_3FeC_4 isoelektronischen Austausch mit Ruthenium bzw. Osmium tritt ein struktureller Phasenübergang bei 223 K (Sc_3RuC_4) und 255 K (Sc_3OsC_4) auf.^[46] Vergleichbar zum strukturellen Phasenübergang in Sc_3CoC_4 , kommt es bei Sc_3RuC_4 und Sc_3OsC_4 zu einer Symmetriereduzierung über einen translationengleichen Phasenübergang (Index: $t2$) und einen isomorphen Übergang (Index: $i2$) mit einer Verdopplung der a -Achse.^[46] Allerdings wird eine Verschiebung der $[T'\text{C}_4]_\infty$ -Ketten mit $T' = \text{Ru}$ bzw. Os zueinander mit verschiedenen Übergangsmetallabständen zwischen den Ketten (z.B. $\text{Os} \cdots \text{Os}$: 3,16 Å und 3,49 Å) beobachtet, wodurch sich die **LT**-Phase von Sc_3RuC_4 bzw. Sc_3OsC_4 von der Sc_3CoC_4 **LT**-Phase unterscheidet (alternierende Verschiebung der Cobaltatome entlang a).^[46] Bei der Substitutionsreihe von Co mit Ru ($\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Ru}_y\text{C}_4$ mit $y = 0,1; 0,5; 0,9$) ist der supraleitende Übergang noch bis zu einem Substitutionsgrad von $y = 0,5$ zu beobachten.^[67] Es ist allerdings keine T_c -Verschiebung zu tieferen Temperaturen mit ansteigender y -Stöchiometrie zu sehen, wie es bei den Mischungsreihen mit $T' = \text{Fe}, \text{Ni}$ ^[64,65] und Rh der Fall ist. Die Temperatur des strukturellen Phasenübergangs verschiebt sich auch bei $T' = \text{Ru}$ mit ansteigendem y -Anteil zu höheren Temperaturen.^[67] Bei einer Substitutionsreihe der Form $\text{Sc}_3\text{Ru}_{1-y}\text{Os}_y\text{C}_4$ kommt es zu einer kontinuierlichen Verschiebung des strukturellen Phasenübergangs von 223 K ($y = 0$) auf 255 K ($y = 1$)^[67] und bei einer Os-Substitutionsreihe mit Ir ($\text{Sc}_3\text{Os}_{1-y}\text{Ir}_y\text{C}_4$) wird T_s lediglich für die Ausgangsphase ($y = 0$) beobachtet.^[66]

Zur Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften der $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Phasen mit $T' = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$ (Probe **99** – Probe **104**) wurden Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärme und $\rho(T)$ unterhalb von 2 K durchgeführt. Hierbei wird für Sc_3NiC_4 und Sc_3RuC_4 ein breiter Abfall von $\rho(T)$ bei 1,25 K bzw. 0,88 K beobachtet. Ob es sich hierbei um einen supraleitenden Übergang handelt, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der supraleitende Anteil in Sc_3CoC_4 durch das Anlegen eines äußeren Drucks deutlich vergrößert wird,^[57,164] sollte der elektrische Widerstand der $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Verbindungen mit $T' = \text{Ni}$ und Ru auch unter hohem Druck und bei tiefen Temperaturen (< 2 K) gemessen werden. Das Anlegen eines äußeren Drucks ist auch für die

Verbindungen Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 von großem Interesse, da diese beiden Phasen bereits bei Raumtemperatur in der **LT**-Phase von Sc_3CoC_4 vorliegen.^[44] Durch einen äußeren Druck könnte es, in Anlehnung an die Hochdruckstudien von Sc_3CoC_4 ,^[57,151] zur Unterdrückung der **LT**-Phasenbildung und zum Einsetzen eines supraleitenden Übergangs in Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 kommen.

Wie sich durch diese Vielzahl der Cobaltsubstitutionsreihen innerhalb der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten in der Sc_3CoC_4 -Phase zeigt, werden lediglich supraleitende Eigenschaften für Sc_3CoC_4 beobachtet. Bereits geringfügige Substitutionsgrade der Cobaltatome führen im Allgemeinen zu einer Verschiebung von T_c zu tieferen Temperaturen und zu einer Erhöhung der Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs. Bei der Untersuchung des binären Phasendiagramms von Sc_3CoC_4 beschrieb K. Wachtmann^[79] die Bildung von Sc_3MnC_4 anhand von Pulver-Röntgenbeugungsstudien. Im folgenden Kapitel 3.4 werden die Sc_3MnC_4 -Phase und die physikalischen Eigenschaften der Substitutionsreihe $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ diskutiert.

3.4 Wechselwirkungen zwischen Antiferromagnetismus und Supraleitung in $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$

Die temperaturabhängige molare Suszeptibilität, $\chi(T)$, zeigt innerhalb der niederdimensionalen Metallcarbide $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ ($T' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$) für $T' = \text{Co}, \text{Ru}$ und Os einen scharfen Abfall von $\chi(T)$ mit abnehmender Temperatur.^[45,46] Grund dafür sind die strukturellen Phasenübergänge in den drei Verbindungen bei 72 K (Co),^[45] 223 K (Ru) und 255 K (Os).^[46] Antiferromagnetische Korrelationen zwischen den $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten in Sc_3CoC_4 lassen sich aufgrund von Pulver-Neutronenbeugungsstudien unterhalb von 72 K ausschließen.^[64] Zusätzlich wird in $\chi(T)$ von Sc_3CoC_4 ein breites Maximum bei ca. 142 K beobachtet, dass auf die Bildung der Ladungsdichtewelle zurückgeführt wird.^[45] Ein vergleichbares lokales Maximum ist bei ca. 72 K in $\chi(T)$ von Sc_3FeC_4 zu sehen.^[65] Trotz eines fehlenden ternären Phasendiagramms für die Elemente Sc-Mn-C^[205] wird die Existenz von ScMnC_2 und Sc_3MnC_4 durch Pulver-Röntgendiffraktion bestätigt.^[79] Zur genaueren Untersuchung des Sc_3MnC_4 -Strukturmodells und der bisher nicht-publizierten physikalischen Eigenschaften dieser Phase wurden drei verschiedene Sc_3MnC_4 -Proben (Probe **105** – Probe **107**) im elektrischen Lichtbogenofen synthetisiert. Aufgrund des sehr leichten Abdampfens von Mangan bei dieser Synthesemethode, wurden alle Proben mit der doppelten Mn-Stöchiometrie (Einwaage von Sc-Mn-C: 3:2:4) hergestellt.^[79] Die Proben **105** und **106** wurden nach der Synthese zusätzlich noch bei 900°C bzw. 800°C für 4 Wochen ausgeheilt. Weitere Details zur Probensynthese sind in Kapitel 4.1.5 zu finden.

3.4.1 Strukturmodell von Sc_3MnC_4

Die Hauptreflexe in den Pulver-Röntgendiffraktogrammen der Proben **105** und **106** (siehe Abbildung A-13 im Anhang) lassen sich mit einem orthorhombischen Kristallsystem und der Raumgruppe *Immm* beschreiben (Profilverfeinerung mit der Le Bail Methode: $a = 3,391(1) \text{ \AA}$, $b = 4,402(1) \text{ \AA}$, $c = 12,032(5) \text{ \AA}$) und es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten ($a = 3,3984(7) \text{ \AA}$, $b = 4,419(1) \text{ \AA}$, $c = 12,062(3) \text{ \AA}$).^[79] Für Probe **105** werden zusätzliche Reflexe beobachtet, die sich mit der binären Verbindung Sc_3C_4 ^[177] sowie den Elementen Scandium^[206] und α -Mangan^[207] erklären lassen. Darüber hinaus zersetzt sich das Pulver der Sc_3MnC_4 -Probe **105** innerhalb weniger Stunden an Luft vollständig, weshalb die Aufbewahrung und Probenpräparation von Sc_3MnC_4 ausschließlich unter inerten Bedingungen (Ar) erfolgen muss. Auch im Pulver-Beugungsexperiment in einer Quarzglas Kapillare (Probe **106**) sind die Fremddreflexe der Elemente Sc^[206] und α -Mn^[207] zu sehen (siehe Abbildung 4-5 in Kap. 4.3).

Aus dem polykristallinen Pulver der Sc_3MnC_4 -Probe **105** wurde unter Argonatmosphäre ein Einkristall extrahiert und mittels Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien bei 200 K in einem Stickstoffstrom charakterisiert. Als Einheitszelle wird auch hier die orthorhombische Hochtemperaturphase (**HT**-Phase) von Sc_3CoC_4 identifiziert und die Zellparameter stimmen mit den Pulverbeugungsdaten ($a = 3,391(1) \text{ \AA}$, $b = 4,402(1) \text{ \AA}$, $c = 12,032(5) \text{ \AA}$) der gleichen Probe gut überein (Tabelle 3-2). Es bilden sich somit im Sc_3MnC_4 -Strukturmodell quasi-1D $[\text{MnC}_4]_\infty$ -Ketten entlang der kristallographischen b -Achse, die sich in einer Scandiummatrix befinden. Im Vergleich zu den Zellparametern der Verbindungen $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ mit $T' = \text{Fe}$, Co und Ni wird für Sc_3MnC_4 bei Raumtemperatur (Tabelle 3-2) das größte Zellvolumen beobachtet. Auch die Bindungsabstände der Übergangsmetalle T' zu den Kohlenstoffatomen ($2,1083(12) \text{ \AA}$) und die C-C Bindungslängen ($1,4682(19) \text{ \AA}$) sind für $T' = \text{Mn}$ innerhalb dieser 3d-Übergangsmetalle am größten. Der Abstand zwischen den $[\text{MnC}_4]_\infty$ -Ketten entlang der kristallographischen a -Achse liegt bei $3,3997(1) \text{ \AA}$ und ist vergleichbar mit dem Abstand der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten in Sc_3CoC_4 ($3,3935(19) \text{ \AA}$),^[124] für $T' = \text{Fe}$ und Ni wird ein kleinerer (Fe : $3,3689(11) \text{ \AA}$)^[124] bzw. ein größerer $T' \cdots T'$ -Abstand (Ni : $3,4130(4) \text{ \AA}$)^[43] beobachtet.

| | $T' = \text{Mn}$ | $T' = \text{Fe}$ | $T' = \text{Co}$ | $T' = \text{Ni}$ |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>a</i> | 3,39969(8) | 3,3689(10) | 3,3935(19) | 3,4130(4) |
| <i>b</i> | 4,41438(12) | 4,3818(10) | 4,3687(10) | 4,3935(6) |
| <i>c</i> | 12,0578(3) | 12,0959(10) | 11,9851(10) | 11,934(1) |
| <i>V</i> | 180,96(1) | 178,56(7) | 177,68(7) | 179,0(1) |
| <i>T'-T'</i> | 3,3997(1) | 3,3689(11) | 3,3935(19) | 3,4130(4) |
| <i>T'-C</i> | 2,1083(12) | 2,1078(10) | 2,0886(4) | 2,09253(17) |
| <i>C-C</i> | 1,4682(19) | 1,4495(8) | 1,4539(8) | 1,4586(2) |

Tabelle 3-2: Ausgewählte strukturelle Parameter (in Å bzw. für das Zellvolumen V in Å³) von Sc_3MnC_4 basierend auf einem Einkristall-Beugungsexperiment der Sc_3MnC_4 -Probe **105** bei 200 K im Vergleich zu den Einkristalldaten der Verbindungen Sc_3FeC_4 ,^[124] Sc_3CoC_4 (**HT-Phase**)^[124] und Sc_3NiC_4 ^[43] bei Raumtemperatur.

Bei temperaturabhängigen Einkristall-Röntgenbeugungsstudien an Sc_3CoC_4 werden aufgrund des translationengleichen Phasenübergangs (Index: t_2) mit anschließendem isomorphen Phasenübergang (Index: i_2) bei 72 K zusätzliche Bragg-Reflexe durch die pseudo-meroedrische Verzwillingung der Einkristalle beobachtet.^[45] Für die $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Phasen mit $T' = \text{Rhodium}$ bzw. Iridium ist diese Verzwillingung bereits bei Raumtemperatur zu sehen.^[44] Auch durch die strukturellen Phasenübergänge in Sc_3RuC_4 und Sc_3OsC_4 , die sich von der strukturellen Verzerrung der Sc_3CoC_4 -Tieftemperaturphase (**LT-Phase**) unterscheiden (siehe Kap. 3.3.4), treten Überstrukturreflexe in den jeweiligen **LT-Phasen** auf.^[46] Vergleichbare Einkristall-Diffraktionsstudien an Sc_3MnC_4 bis zu einer Temperatur von 10 K zeigen allerdings keine Aufspaltung der Bragg-Reflexe und eine strukturelle Verzerrung kann für Sc_3MnC_4 ausgeschlossen werden. Wie bereits in Kapitel 3.3.3 angesprochen, führt ein Co-Austausch mit Chrom der Form $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{C}_4$ zu einer Zerstörung der Sc_3CoC_4 -Phase. Somit stellt Sc_3MnC_4 die Phase mit der geringsten 3d-Elektronenanzahl innerhalb des binären Phasendiagramms der Sc_3CoC_4 -Verbindungs-klasse dar.

3.4.2 Physikalische Eigenschaften von Sc_3MnC_4

Die temperaturabhängige molare Suszeptibilität, $\chi(T)$, der drei Sc_3MnC_4 -Proben **105** – **107** ist in Abbildung 3-16a gezeigt. Für alle Messungen zeigt sich beim Abkühlen von 300 K ein Anstieg von $\chi(T)$ mit einem lokalen Maximum zwischen 78 K (Probe **106**) und 82 K (Probe **107**). Beim weiteren Abkühlen sinkt $\chi(T)$ bis ca. 20 K zunächst ab, um dann bei tiefen Temperaturen wieder anzusteigen. Für $\chi(T)$ von Probe **106** wird hingegen ausschließlich die Zunahme der Magnetisierung mit abnehmender Temperatur beobachtet. Der $\chi(T)$ -Verlauf der drei Sc_3MnC_4 -Proben weist auf einen antiferromagnetischen Phasenübergang mit einer Néel-Temperatur von $T_N = 80(2)$ K hin. Das unterschiedliche Verhalten unterhalb

von T_N könnte auf ein anisotropes magnetisches Verhalten hinweisen.^[139] Durch richtungsabhängige Magnetisierungsmessungen an Sc_3MnC_4 -Einkristallen könnte diese Annahme überprüft werden, wobei die in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Synthesemethoden für die strukturverwandte Verbindung Sc_3CoC_4 (chemischer Gasphasentransport, Metallfluss) berücksichtigt werden sollten um hinreichend große Einkristalle zu züchten.

Ein Verschwinden des antiferromagnetischen Übergangs in Sc_3MnC_4 mit ansteigendem Magnetfeld (Abbildung 3-16b: Probe **106** in 1 T und 7 T) ist nicht zu beobachten. Lediglich der $\chi(T)$ -Anstieg unterhalb von T_N reduziert sich und lässt sich durch geringe ferromagnetische Verunreinigungen erklären. Bei einer $1/\chi(T)$ gegen T -Auftragung der $\chi(T)$ -Daten der drei Sc_3MnC_4 -Proben lassen sich die effektiven magnetischen Momente, μ_{eff} , durch eine lineare Anpassung des Hochtemperaturbereichs bestimmen (siehe Kap. 4.7). Es werden μ_{eff} -Werte zwischen $2,41 \mu_B$ (Probe **107**) und $2,55 \mu_B$ (Probe **106**) erhalten, die durch zwei freie Spins ($\mu_{\text{eff,theo}} = 2,83 \mu_B$) hervorgerufen werden. Diese Beobachtung lässt auf das Vorliegen von Mn^+ -Ionen in Sc_3MnC_4 schließen. Wie detaillierte Analysen der Feinstruktur des Laplacians der Elektronendichteverteilung, $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, der strukturverwandten Verbindungen $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ mit $T' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ zeigen, kommt es zu einer Aufspaltung der d-Orbitale der Übergangsmetalle T' im quadratisch-planaren Ligandenfeld durch die stark kovalenten T' -C Bindungen.^[45,58] Bei einer solchen Aufspaltung ist es für Mn^+ -Ionen möglich, dass die Aufspaltung der d_{z^2} - und der d_{xy} -Orbitale sehr gering ist und es somit zu einer *high-spin*-Anordnung kommt, bei der in beiden Orbitalen jeweils 1 freies Elektron vorliegt.

Als mögliche Ursache für den antiferromagnetischen Übergang in den Sc_3MnC_4 -Proben kann α -Mangan genannt werden, das bei Pulver-Röntgenbeugungsexperimenten als Verunreinigungsphase identifiziert wurde (siehe Kap. 3.4.1). Allerdings besitzt α -Mn eine Néel-Temperatur von $101,4(2) \text{ K}$ ^[208] und ein entsprechender Übergang ist bei allen drei untersuchten Sc_3MnC_4 -Proben in $\chi(T)$ nicht zu sehen. Bei der Sc_3MnC_4 -Probe **105** ist es auch durchaus denkbar, dass sich Mn_2O_3 ($T_N = 80 \text{ K}$)^[209] gebildet hat, da die Probe nach dem Öffnen des Lichtbogenofens kurze Zeit Luftsauerstoff ausgesetzt war. Allerdings wurden die beiden Sc_3MnC_4 -Proben **106** und **107** ausschließlich unter inerten Bedingungen (Ar) behandelt, wodurch die Bildung von Mn_2O_3 für diese beiden Sc_3MnC_4 -Proben ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich bestätigen quantenchemische Rechnungen, dass eine antiferromagnetische Ordnung in Sc_3MnC_4 im Vergleich zur nicht-magnetischen Ordnung energetisch deutlich begünstigt ist.^[210] Die genaue Anordnung der magnetischen Momente ist allerdings bisher nicht abschließend geklärt und kann z.B. durch Neutronen-Diffraktionsstudien gelöst werden.

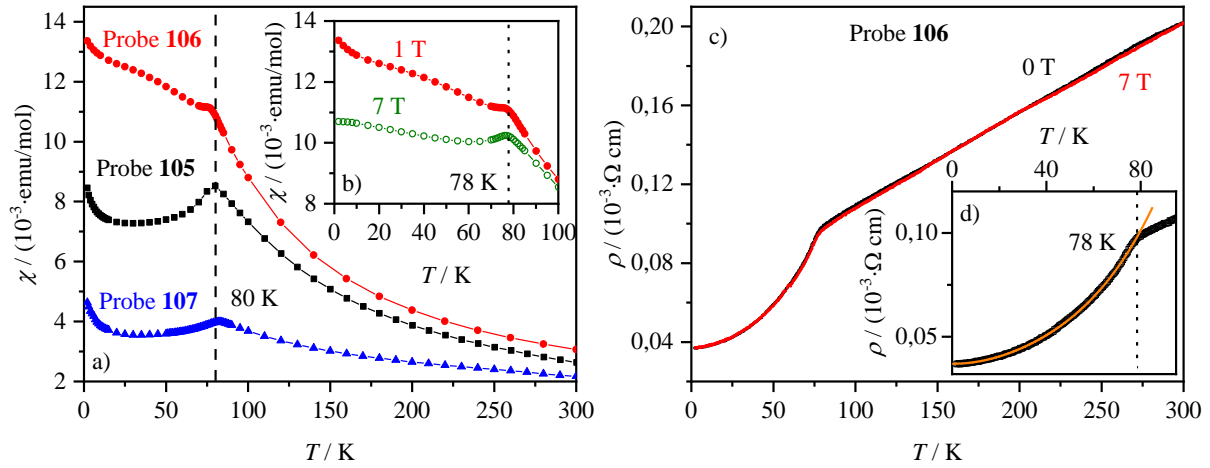


Abbildung 3-16: (a) Temperaturabhängige molare Suszeptibilität, $\chi(T)$, der Sc_3MnC_4 -Proben **105** (schwarz), **106** (rot) und **107** (blau) bei einem äußeren Magnetfeld von 1 T. (b) $\chi(T)$ der Probe **106** bei 1 T (gefüllte Kreise) und bei 7 T (offene Kreise). Die Temperatur der $\chi(T)$ -Anomalie ist durch eine gestrichelte (a) bzw. eine gepunktete Linie (b) markiert. (c) Temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, der Probe **106** bei 0 T (schwarz) und 7 T (rot). (d) Der Tieftemperaturbereich der $\rho(T)$ -Messung bei 0 T lässt sich mit einer quadratischen Anpassung 4. Ordnung (orange Linie) beschreiben.

Die temperaturabhängige Messung des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, der Sc_3MnC_4 -Probe **106** ist in Abbildung 3-16c zu sehen. Mit sinkender Temperatur wird ein linearer Abfall von $\rho(T)$ beobachtet, der metallischem Charakter zugeordnet wird. Unterhalb von ca. 78 K fällt $\rho(T)$ steil ab und kann durch ein quadratisches Verhalten 4. Ordnung (Abbildung 3-16d, orange Linie) beschrieben werden. Die T^4 -Abhängigkeit von $\rho(T)$ ist ein weiterer Hinweis auf einen antiferromagnetischen Übergang, die beispielsweise auch bei TmB_2C gefunden wurde.^[211] Zwischen den Abkühl- und den Aufwärmkurven von $\rho(T)$ wird bei der polykristallinen Sc_3MnC_4 -Probe **106** keine Hysterese oder Irreversibilität aufgrund der Anomalie bei ca. 78 K beobachtet. Im Gegensatz zu den $\text{Sc}_3\text{T}'\text{C}_4$ -Verbindungen mit $\text{T}' = \text{Co}$, Ru und Os , bei denen eine starke Hysterese bzw. Irreversibilität in $\rho(T)$ erkennbar ist,^[45,46] kann für $\text{T}' = \text{Mn}$ ein struktureller Phasenübergang ausgeschlossen werden. Wie auch bei den $\chi(T)$ -Messungen der Sc_3MnC_4 -Probe **106**, so wird keine Verschiebung von T_N im Widerstandsverlauf durch das Anlegen eines äußeren Magnetfelds (Abbildung 3-16c: 0 T in schwarz und 7 T in rot) beobachtet.

Die spezifische Wärmekapazität, C/T , (Abbildung 3-17a) der Sc_3MnC_4 -Probe **106** zeigt einen Peak bei ca. 75 K, der in guter Übereinstimmung mit den $\chi(T)$ - und den $\rho(T)$ -Daten der gleichen Probe ist und sich durch den antiferromagnetischen Übergang in Sc_3MnC_4 erklären lässt. Auch in den C/T -Daten ist keine Hysterese zwischen der Abkühl- und der Aufwärmkurve erkennbar. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds von 7 T (Abbildung 3-17b: blaue Kreise) wird eine kleine Aufspaltung zwischen 85 K und 73 K im Vergleich zur C/T -Messung bei 0 T beobachtet. Über die Auftragung von C/T gegen T^2 lässt sich durch eine lineare Anpassung des Tieftemperaturbereichs (1 K – 15 K) der Sommerfeldkoeffizient

γ bestimmen.^[45,58] Für Sc_3MnC_4 wird ein γ von $40,3 \text{ mJ/molK}^2$ erhalten, welches den deutlich größten Wert innerhalb der Scandium 3d-Übergangsmetallcarbide $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ aufweist ($T' = \text{Fe}$: 17 mJ/molK^2 ; Co : $5,7 \text{ mJ/molK}^2$; Ni : $7,7 \text{ mJ/molK}^2$).^[45,58]

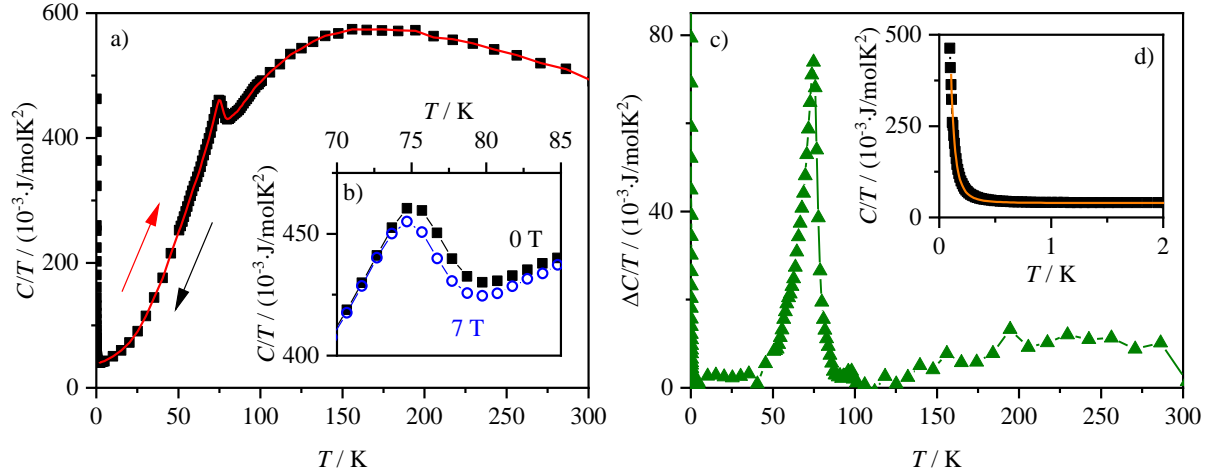


Abbildung 3-17: (a) Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität, C/T , der Sc_3MnC_4 -Probe **106**. Die Abkühlmessung ist in schwarz und die Aufwärmessung in rot dargestellt. (b) Vergrößerter Temperaturbereich von C/T bei einem äußeren Magnetfeld von 0 T (schwarze Quadrate) und 7 T (blaue Kreise). (c) Elektronischer Beitrag, $\Delta C/T$, nach dem Abzug des phononischen Anteils (siehe Text). (d) C/T unterhalb von 2 K. Die Anpassung des nuklearen Schottky-Effekts (siehe Text) ist als orange Linie gezeigt.

Um die Entropieänderung, ΔS , die durch den antiferromagnetischen Übergang verursacht wird, zu bestimmen, wurde der phononische Anteil von $C/T(0 \text{ T})$ durch ein einfaches Modell mit fünf Phononentermen angepasst.^[45,58] Ein Term beschreibt in diesem Modell den Debye-Anteil und vier Einstein-Terme die akustischen bzw. optischen Moden. Unter Berücksichtigung einer gewichteten Verteilung von 1:1:2:2:2 ergibt sich eine Debye-Temperatur von $\Theta_D = 300 \text{ K}$ für das Manganatom und zwei Einstein-Moden mit $\Theta_{E1} = 277 \text{ K}$ und $\Theta_{E2} = 482 \text{ K}$ für die beiden unterschiedlichen Scandiumpositionen. Die zusätzlichen beiden Einstein-Moden werden den Kohlenstoffatomen zugeordnet ($\Theta_{E3} = 582 \text{ K}$, $\Theta_{E4} = 1375 \text{ K}$). Auf gleiche Weise wurde auch der phononische Anteil der spezifischen Wärmekapazität von Sc_3CoC_4 beschrieben und vergleichbare Werte erhalten.^[45,58] Nach dem Abzug des phononischen Anteils ergibt sich der in Abbildung 3-17c dargestellte elektronische Beitrag der spezifischen Wärmekapazität, $\Delta C/T$, für die Sc_3MnC_4 -Probe **106**. Zwischen 300 K und 2 K wird lediglich ein intensives Maximum bei ca. 75 K beobachtet, das durch den antiferromagnetischen Übergang in Sc_3MnC_4 hervorgerufen wird. Die Fläche unter diesem Maximum beschreibt ΔS und ist im Vergleich zur Bildung der Ladungsdichtewelle ($\Delta S(143 \text{ K}) = 0,2 \text{ J/molK}$) und des strukturellen Phasenübergangs in Sc_3CoC_4 ($\Delta S(72 \text{ K}) = 0,6 \text{ J/molK}$)^[45,58] deutlich größer ($\Delta S = 1,2 \text{ J/molK}$).

Für einen antiferromagnetischen Übergang mit zwei freien Spins ($J = 1$) wird die Entropieänderung mit

$$\Delta S = R \ln(2J + 1) \quad (7)$$

berechnet, wobei R die Gaskonstante ist.^[212]

Die in Sc_3MnC_4 beobachtete Entropieänderung beträgt allerdings nur 30% des zu erwarteten ΔS_{theo} -Wertes (4,0 J/molK). Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der Hauptteil der Entropieänderung durch kurzreichweitige magnetische Ordnungen, die sich über einen großen Temperaturbereich erstrecken, zustande kommt.^[212]

Zwischen 2 K und 95 mK ist ein starker Anstieg von C/T mit abnehmender Temperatur zu sehen (Abbildung 3-17d). Ein solcher Anstieg wird auch bei Tieftemperaturmessungen an Sc_3CoC_4 beobachtet^[47] und lässt sich durch einen nuklearen Schottky-Effekt erklären, der bevorzugt bei den Lanthanoiden vorkommt.^[213] Allerdings werden auch geringe Beiträge durch beispielsweise die Kreisbewegung von Leitungselektronen in der unmittelbaren Nähe eines Ausgangsions hervorgerufen.^[213] Unter Berücksichtigung der Quadrupolmomente für ^{45}Sc , ^{55}Mn und ^{13}C kann eine Anpassung durchgeführt werden (Abbildung 3-17d: orange Linie), die eine sehr gute Übereinstimmung mit den C/T -Daten der Sc_3MnC_4 -Probe **106** zeigt.

Zusammenfassend lässt sich durch die temperaturabhängigen Messungen der molaren Suszeptibilität, des elektrischen Widerstands und der spezifischen Wärmekapazität ein antiferromagnetischer Übergang für Sc_3MnC_4 bei 80(2) K feststellen. Innerhalb der Verbindungsklasse $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ mit $T' = \text{Mn} - \text{Ni}$, Ru, Rh, Os, Ir stellt Sc_3MnC_4 somit die einzige Phase mit einer magnetischen Ordnung dar. Die Wechselwirkung zwischen dem Antiferromagnetismus in Sc_3MnC_4 und der Supraleitung in Sc_3CoC_4 wird im folgenden Kapitel 3.4.3 an Hand der Substitutionsreihe $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ untersucht.

3.4.3 Substitutionsreihe $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$

Die Synthese der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Proben mit $y = 0,1; 0,5$ und $0,75$ (Probe **108** – Probe **110**) wurde in einem elektrischen Lichtbogenofen durchgeführt. Anschließend wurden die Proben bei 900°C für 4 Wochen ausgeheilt und mittels Pulver-Röntgenbeugung charakterisiert. Der Vergleich der entsprechenden Diffraktogramme mit denen von Sc_3CoC_4 (Probe **42**) und Sc_3MnC_4 (Probe **106**) ist in Abbildung 3-18a gezeigt. Mit ansteigendem Mn-Gehalt y der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Proben verschieben sich die charakteristischen Hauptreflexe der orthorhombischen Sc_3CoC_4 HT-Phase zu kleineren 2θ -Winkeln und weisen so auf eine Vergrößerung der Elementarzelle hin. Dieser Trend wurde bereits beim Vergleich der Einkristalldaten in Kapitel 3.4.1 beobachtet. Beim Vergleich der Zellvolumina, V , in Abhängigkeit von y (Abbildung 3-18b) zeigt sich ein linearer Anstieg (rote Linie) mit zunehmendem y -Wert. Somit wird die Mischkristallbildung^[214] bei dem Co-Austausch mit $T' = \text{Mangan}$ in $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}T'_y\text{C}_4$ beobachtet, wie sie auch für $T' = \text{Fe}$ und Ni beschrieben wird.^[64] Zusätzlich zur 2θ -Verschiebung der Hauptreflexe ist

mit ansteigender Manganstöchiometrie die Bildung von Zusatzreflexen (Abbildung 3-18a: markiert mit Pluszeichen und Sternen) bei $2\theta = 33,9^\circ$; $39,5^\circ$ und $44,6^\circ$ zu sehen, die sich durch die beiden Elemente $\text{Sc}^{[206]}$ und $\alpha\text{-Mn}^{[207]}$ erklären lassen. Um zu untersuchen, ob es auch zu einer Mischkristallbildung bei der Eisensubstitutionsreihe mit Mangan der Form $\text{Sc}_3\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ kommt, wurde eine Probe mit $y = 0,1$ synthetisiert. Da die entsprechende Probe nach der Synthese Luftsauerstoff ausgesetzt war, wird die Fremdphase Mn_3O_4 beobachtet. Zukünftige Studien einer solchen Substitutionsreihe müssen daher ausschließlich unter inerten Bedingungen (Ar) durchgeführt werden. Das zu Sc_3MnC_4 isoelektronische Sc_3ReC_4 konnte bisher nicht dargestellt werden, vielmehr bildete sich die Phase $\text{Sc}_5\text{Re}_2\text{C}_7$.^[79]

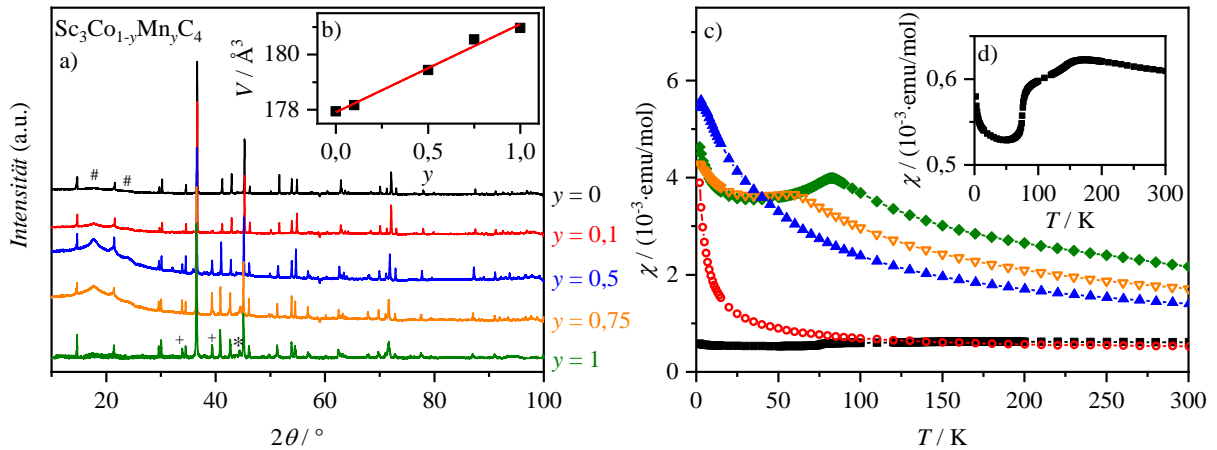


Abbildung 3-18: (a) Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ mit $y = 0$ (Probe 42), 0,1 (Probe 108), 0,5 (Probe 109), 0,75 (Probe 110) und 1 (Probe 106). Die schwachen verbreiterten Reflexe (markiert mit #) werden durch Vakuumfett verursacht, das zur Befestigung der Pulverproben auf den Probenhaltern verwendet wurde. Die Reflexe der Fremdphasen Scandium^[206] und α -Mangan^[207] werden durch Pluszeichen (+) und Sterne (*) hervorgehoben. (b) Zellvolumina, V , in Abhängigkeit von der Manganstöchiometrie y ($V(y = 1)$ aus der Einkristallmessung, Tabelle 3-2). (c) Temperaturabhängige molare Suszeptibilität, $\chi(T)$, der Substitutionsproben ($y = 1$: Probe 107). (d) Vergrößerter $\chi(T)$ -Bereich zur besseren Darstellung des strukturellen Phasenübergangs und der Bildung der Ladungsdichtewelle in Sc_3CoC_4 .

Bei der Messung der temperaturabhängigen Magnetisierung der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Proben bei einem Magnetfeld von 0,5 mT wird lediglich bei $y = 0$ (Sc_3CoC_4) ein supraleitender Übergang beobachtet (siehe Abbildung 3-2c in Kap. 3.1). Der starke Einfluss des Mangananteils ist auch bei höheren Magnetfeldern (Abbildung 3-18: bei 1 T) zu sehen. Für $y = 0,1$ lässt sich der $\chi(T)$ -Verlauf durch ein Curie-Weiss-Verhalten mit abnehmender Temperatur beschreiben, wobei die Bildung der Ladungsdichtewelle und der strukturelle Phasenübergang (Abbildung 3-18d: $y = 0$) nicht mehr zu erkennen sind. Eine ähnliche Beobachtung wird für $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{C}_4$ erst bei $y = 0,3$ gemacht.^[64] Bei einer Mn-Stöchiometrie von $y = 0,5$ ist ein kleines Maximum bei ca. 3 K zu sehen, das bei größeren y -Werten bei 60 K ($y = 0,75$) bzw. 82 K ($y = 1$) auftaucht und deutlich stärker ausgeprägt ist. Es kommt somit zu einer Verschiebung der

antiferromagnetischen Temperatur T_N . Die Ausbildung der zwei freien Spins, die für den Antiferromagnetismus in Sc_3MnC_4 verantwortlich sind, lässt sich auch durch den Anstieg des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} von $0,49 \mu_B$ ($y = 0,1$) auf $2,41 \mu_B$ ($y = 1$) beobachten.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Substitutionsreihe aus der vorliegenden Arbeit sowie der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{C}_4$ - und $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{C}_4$ -Proben aus Ref. [64] kann ein vorläufiges binäres Phasendiagramm der verschiedenen physikalischen Übergangstemperaturen in Abhängigkeit der 3d-Übergangsmetallelektronenanzahl innerhalb der $[T'\text{C}_4]_\infty$ -Ketten aufgestellt werden (Abbildung 3-19). Neben den bereits publizierten Werten der Übergangstemperaturen des supraleitenden Übergangs (T_c , schwarze Quadrate), des strukturellen Phasenübergangs (T_s , rote Kreise) und der Ladungsdichtewelle (T_{CDW} , blaue Dreiecke) sind auch die T_N -Werte (grüne Quadrate) der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Proben gezeigt. Die Messungen aus der Literatur^[64] wurden nochmals ausgewertet und die Übergangstemperaturen mit Spline-Anpassungen miteinander verbunden.

Es zeigt sich, dass in einem kleinen Substitutionsbereich um Sc_3CoC_4 (Co: $3d^9$) sowohl die Bildung der CDW als auch der strukturelle Phasenübergang und supraleitende Eigenschaften zu beobachten sind. Wird die Elektronenanzahl des 3d-Übergangsmetalls innerhalb der $[T'\text{C}_4]_\infty$ -Ketten von $3d^9$ erhöht, kommt es zu einem Anstieg von T_{CDW} und T_s sowie einer Reduzierung von T_c . Oberhalb von $3d^{9,1}$ werden schließlich keine Übergänge im Temperaturbereich bis 300 K (in Abbildung 3-19 nur bis 250 K gezeigt) bei temperaturabhängigen Messungen von $\chi(T)$ und $\rho(T)$ beobachtet, die sich durch Anomalien in den jeweiligen Kurven zeigen würden. Bei der Erniedrigung der Elektronenanzahl von $3d^9$ wird zwischen $3d^{8,7}$ und $3d^{8,9}$ lediglich der strukturelle Phasenübergang T_s bis zu einer Temperatur von 200 K beobachtet. Bei dem weiteren Austausch der Co-Atome in Sc_3CoC_4 mit Eisen zeigen sich keine Übergänge in $\chi(T)$ und $\rho(T)$. Während die Anpassung von T_{CDW} zwischen $3d^8$ und $3d^{8,23}$ lediglich eine Hypothese zur Bildung der Ladungsdichtewelle darstellt (keine CDW-Ausbildung bis $3d^{8,25}$),^[65] wird für Sc_3FeC_4 ($3d^8$) die Bildung einer Ladungsdichtewelle beobachtet.^[65] Mit weiter abnehmender 3d-Elektronenanzahl in $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ beginnt die Bildung eines antiferromagnetischen Phasenbereichs mit einer maximalen Néel-Temperatur von 82 K für Sc_3MnC_4 ($3d^7$).

Zur weiteren Erschließung des binären $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Phasendiagramms mit $T' = \text{Mn} - \text{Ni}$ sind weitere Substitutionsreihen nötig. Insbesondere ist hier die $\text{Sc}_3\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Substitution von großem Interesse, um die Wechselwirkung zwischen der Bildung der Ladungsdichtewelle in Sc_3FeC_4 (keine Supraleitung oberhalb von 67 mK) und des Antiferromagnetismus in Sc_3MnC_4 genauer zu untersuchen. Zusätzlich dazu ist die Bildung der CDW in Sc_3FeC_4 noch nicht abschließend bestätigt worden, wofür sich Einkristall-Röntgenbeugungsstudien unterhalb von 72 K^[65] anbieten.

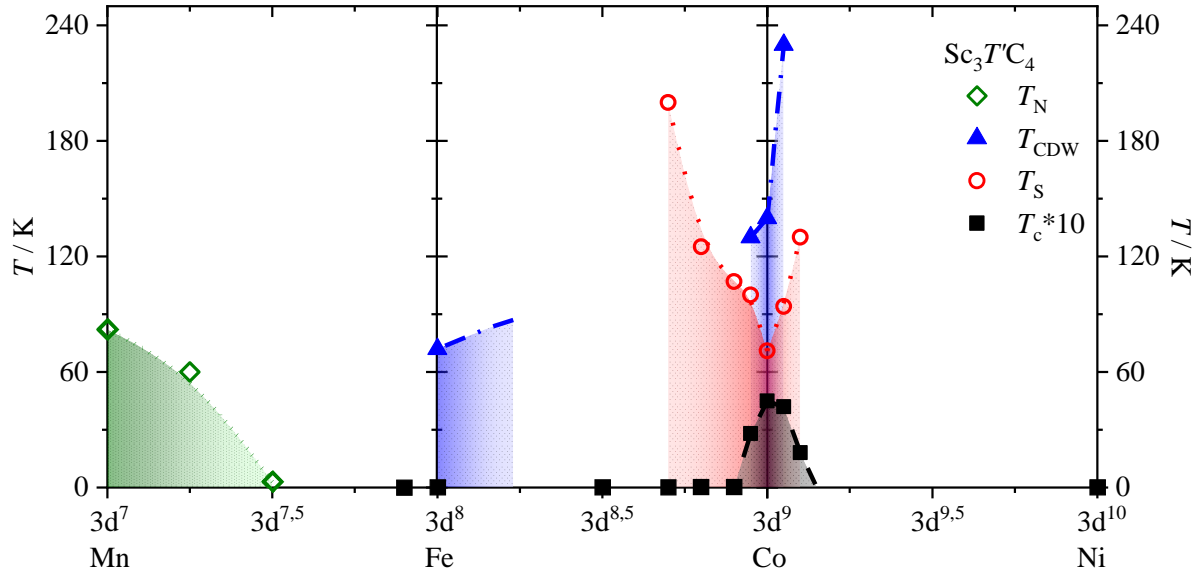


Abbildung 3-19: Vorläufiges binäres Phasendiagramm der $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Phasen mit $T' = \text{Mn} - \text{Ni}$ in Anlehnung an Ref. [64]. Gezeigt sind die Übergangstemperaturen der antiferromagnetischen Phase (T_N , grüne Quadrate), der Ladungsdichtewelle (T_{CDW} , blaue Dreiecke), des strukturellen Phasenübergangs (T_S , rote Kreise) und der Supraleitung (T_c , schwarze Quadrate) in Abhängigkeit der 3d-Elektronenanzahl der T' -Atome in $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ (für Details siehe Text).

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zunächst die Bildung der Ladungsdichtewelle ($T_{\text{CDW}} = 143 \text{ K}$) und der Supraleitung ($T_c = 4,5 \text{ K}$) in Sc_3CoC_4 mit temperaturabhängigen Messungen des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, an einkristallinen Whiskern untersucht (Kap. 3.2). Der $\rho(T)$ -Verlauf der Whisker zeigte eine große Ähnlichkeit zu $\rho(T)$ -Messungen an einkristallinem NbSe_3 ,^[152] wobei es zu einer Ausbildung von zwei verschiedenen CDWs in NbSe_3 kommt. Der supraleitende Volumenanteil der Sc_3CoC_4 -Whisker lässt sich durch die Fixierung der Einkristalle erhöhen, wobei die Bildung der CDW zu höheren Temperaturen verschoben und der strukturelle Phasenübergang ($T_S = 72 \text{ K}$) im $\rho(T)$ -Verlauf nicht mehr zu erkennen ist. Die gleiche Beobachtung wird auch bei druckabhängigen $\rho(T)$ -Messungen in einer Diamantstempelzelle^[151] gemacht und deutet auf eine druckinduzierte Supraleitung in Sc_3CoC_4 hin.

Basierend auf der Form der Sc_3CoC_4 -Whisker, bei der die Whiskerlänge der kristallographischen a -Achse entspricht, konnte das obere kritische Magnetfeld $\mu_0 H_{c2}$ senkrecht und parallel zu a bestimmt werden (Kap. 3.2.1). Somit war es zum ersten Mal möglich, die Anisotropie dieses quasi-1D Supraleiters zu untersuchen, wobei der Anisotropiefaktor $\alpha_{\text{aniso}} = 2,2$ ist bzw. $\mu_0 H_{c2||a}$ (6,0 T) größer ist als senkrecht zu a (2,8 T). Kombinierte temperaturabhängige Messungen des elektrischen Widerstands, $R(T)$, und Einkristall-Röntgenbeugungsstudien an verschiedenen Bereichen eines Whiskers zeigen, dass es

bei einkristallinen Bereichen zu einem Metall-Halbleiter-Übergang unterhalb von 50 K kommt (Kap. 3.2.2). Dabei wird auch beobachtet, dass vor allem die Kristallspitze des Whiskers eine hohe Einkristallqualität aufweist, während das Kristallende verzwilligt ist. Um die Herstellung von Sc_3CoC_4 -Einkristallen zu verbessern und somit zusätzlich die Anisotropie entlang der beiden anderen Kristallachsen (b und c) zu messen, wurden weitere Synthesemethoden (chemischer Gasphasentransport, Metallfluss) untersucht (Kap. 3.2.3). Vor allem bei der Verwendung von Lithium als Metallflussmedium wurden große (maximale Dimensionen: $800 \times 270 \times 225 \mu\text{m}^3$) Sc_3CoC_4 -Einkristalle erhalten.

Zur weiteren Untersuchung des binären Phasendiagramms von Sc_3CoC_4 wurden Substitutionsreihen der Form $\text{Sc}_{3-x}T'_x\text{Co}_{1-y}T'_y\text{C}_{4-z}M_z$ synthetisiert und der Einfluss des Elementenaustauschs auf die supraleitenden Eigenschaften von Sc_3CoC_4 analysiert (Kap. 3.3 bzw. Tabelle 3-3). Bei dem Austausch der Scandium- oder Kohlenstoffatome wird bereits bei geringen x - bzw. z -Werten die Unterdrückung der Sc_3CoC_4 -Phase beobachtet. Für die ^{13}C -Kohlenstoff-Isotopensubstitution in $\text{Sc}_3\text{Co}(^{12}\text{C}_{1-z}^{13}\text{C}_z)_4$ zeigt sich eine Verschiebung des supraleitenden Übergangs zu tieferen Temperaturen mit ansteigendem z -Wert, wobei der Isotopenkoeffizient $\alpha = 0,49 - 0,58$ und somit in guter Übereinstimmung mit dem idealen BCS-Wert von $0,5^{[68,69]}$ ist (Kap. 3.3.3).

Für die Substitutionsreihen der Übergangsmetalle innerhalb der $[T'\text{C}_4]_\infty$ -Ketten in $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ zeigt sich eine große Phasenbreite mit $T' = \text{Mn} - \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$,^[42,43,79] wobei lediglich für $T' = \text{Co}$ supraleitende Eigenschaften beobachtet werden (Tabelle 3-3). In Anlehnung an die Synthesebedingungen von K. Wachtmann^[79] wurde das niederdimensionale Metallcarbid Sc_3MnC_4 synthetisiert und das Strukturmodell durch temperaturabhängige Einkristall-Röntgenbeugungsstudien ($T \geq 10 \text{ K}$) im Rahmen der vorliegenden Arbeit charakterisiert (Kap. 3.4). Sc_3MnC_4 kristallisiert in der orthorhombischen **HT**-Phase von Sc_3CoC_4 (Raumgruppe *Immm*) und ein antiferromagnetischer Phasenübergang wird bei ca. 80 K beobachtet, der durch zwei freie Spins pro Manganatom verursacht wird. Somit liegt innerhalb der $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Verbindungsklasse sowohl supraleitendes ($T' = \text{Co}$) als auch antiferromagnetisches Verhalten ($T' = \text{Mn}$) vor.

| T | | T' | | M | Strukturelle/Physikalische Eigenschaften | Referenz |
|-----|----|------|----|---------------------------------|--|--------------------|
| Sc | Mg | Co | | C | X | [62] |
| Sc | Ca | Co | | C | MKB für $x \leq 0,1$ | diese Arbeit |
| Sc | Ca | Co | Ni | C | MKB für $x \leq 0,1$ | diese Arbeit |
| Sc | Ti | Co | | C | MKB für $x \leq 0,2$ | diese Arbeit, [63] |
| Sc | Ti | Co | Fe | C | MKB für $x \leq 0,1$ | diese Arbeit |
| Sc | Y | Co | | C | X | diese Arbeit |
| Sc | Dy | Co | | C | X | diese Arbeit |
| Sc | Lu | Co | | C | X | diese Arbeit |
| Sc | | Co | Cr | C | X | diese Arbeit |
| Sc | | Mn | | C | HT , AFM ($T_N = 80$ K) | diese Arbeit, [79] |
| Sc | | Mn | Fe | C | MKB* | diese Arbeit |
| Sc | | Co | Mn | C | MKB | diese Arbeit |
| Sc | | Fe | | C | HT , CDW* ($T_{CDW} = 72$ K) | [42,65] |
| Sc | | Co | Fe | C | MKB | [64,65] |
| Sc | | Fe | Ni | C | X | diese Arbeit |
| Sc | | Co | | C | HT , CDW ($T_{CDW} = 142$ K) ST ($T_S = 72$ K), LT (1) SC ($T_c = 4,5$ K) | [42,45] |
| Sc | | Co | Ni | C | MKB | [64,65] |
| Sc | | Co | Ru | C | MKB | [67] |
| Sc | | Co | Rh | C | MKB | diese Arbeit |
| Sc | | Ni | | C | HT , PM | [42,65] |
| Sc | | Ru | | C | HT , ST ($T_S = 223$ K), LT (2) | [43,46] |
| Sc | | Ru | Os | C | MKB | [67] |
| Sc | | Rh | | C | LT (1) | [43,44] |
| Sc | | Pd | | C | X | [79] |
| Sc | | Re | | C | X | [79] |
| Sc | | Os | | C | HT , ST ($T_S = 255$ K), LT (2) | [43,46] |
| Sc | | Os | Ir | C | MKB | [66] |
| Sc | | Ir | | C | LT (1) | [43,44] |
| Sc | | Pt | | C | X | [79] |
| Sc | | Co | | C B | X | diese Arbeit |
| Sc | | Co | | ^{12}C ^{13}C | MKB, $\alpha = 0,49 - 0,58$ | diese Arbeit |
| Sc | | Co | | C N | X | diese Arbeit |
| Sc | | Co | | C Si | X | diese Arbeit |

Tabelle 3-3: Übersicht über diverse Substitutionsreihen sowie deren strukturellen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungsklasse $\text{Sc}_{3-x}\text{T}_x\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_{4-z}\text{M}_z$. Die Eigenschaften, die mit einem Stern (*) markiert sind, sind noch nicht bestätigt worden. Die Temperaturen der jeweiligen Phasenübergänge sind in Klammern angegeben. α : Isotopenkoeffizient; AFM: Antiferromagnetismus; CDW: Ladungsdichtewelle; **HT**: Hochtemperaturphase (orthorhombisch, *Immm*) des Sc_3CoC_4 -Strukturtyps; **LT**: Tieftemperaturphase (monoklin, *C2/m*) des (1) Sc_3CoC_4 - bzw. des (2) Sc_3RuC_4 -/ Sc_3OsC_4 -Strukturtyps; MKB: Mischkristallbildung; PM: Paramagnetismus; SC: Supraleitung; ST: struktureller Phasenübergang; **X**: keine Mischkristallbildung.

4 Experimentelle Durchführungen und Details

In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Details der verschiedenen Probensynthesen beschrieben, die im Laufe der vorliegenden Dissertation angewendet wurden. Für alle Proben, die über spezielle Temperaturprogramme oder Kristallzuchtmethoden hergestellt wurden, wird eine Übersicht über alle wichtigen Parameter gegeben. Anschließend erfolgt eine Beschreibung aller durchgeführten Experimente sowie deren allgemeine Auswertung.

4.1 Probensynthese im elektrischen Lichtbogenofen

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Proben wurden in einem elektrischen Lichtbogenofen synthetisiert. Hierfür wurden die Ausgangselemente in Reinform (Tabelle 4-1) verwendet und in der entsprechenden Stöchiometrie (z.B. Sc_3CoC_4) mit einer Feinwaage abgewogen. Typische Probenansätze hatten eine Gesamtmasse zwischen ca. 180 mg und 500 mg. Eine genaue Auflistung der eingewogenen Stöchiometrien ist im Anhang in Tabelle A-1 zu finden. Die luftempfindlichen Elemente wurden in einer Handschuhbox (Ar-Atmosphäre) abgewogen und eventuell verunreinigte Oberflächenschichten wurden direkt vor der Verwendung mit einem Skalpell (Li, Na) oder Diamantschleifpapier (Dy, Lu, Pb) entfernt. Stickstoff wurde als zusätzliches Gas neben Argon bei der Synthese in den Reaktionsraum eingeleitet, um durch die Zündung des Lichtbogens eine Reaktion zwischen den Elementen und dem N_2/Ar -Plasma zu erhalten.^[179] Die Elemente Chlor, Calcium und Brom wurden durch TeCl_4 , CaC_2 und CBr_4 ersetzt, um die Probenpräparation zu vereinfachen. Das ^{13}C -Pulver wurde vor der Synthese mittels *spark plasma sintering* zu einem Pellet gepresst (für Details siehe Kap. 4.1.1).

Die Synthesen wurden in einer modifizierten miniaturisierten Lichtbogenofenanlage in Anlehnung an den Aufbau von Pöttgen *et al.*^[215] durchgeführt (Abbildung 4-1a). Hierfür wurden die Elemente in einen wassergekühlten Kupfertiegel (Durchmesser: 30 mm, Höhe: 42 mm) gelegt, der sich in einem Glasaufbau befindet und zusätzlich durch ein Glasrohr umgeben ist. Nach dem Schließen der Lichtbogenofenanlage, wurde über einen Hahn mit einem Vakuumpumpenanschluss ein Argonarbeitsdruck von 500 mbar eingestellt. Die Zündung des Lichtbogens erfolgte mit Hilfe eines Schweißgenerators (*HandyTIG 180 DC*, Firma Lorch) am äußeren Rand des Kupfertiegels über eine Seltenerd-mischoxid-dotierte Wolframelektrode durch Betätigung eines Fußschalters. Über die isolierte Elektrodenführung lässt sich die Höhe und die Position des Lichtbogens zum Probenansatz verändern. Um die Luftkontamination der Reinelemente vor der Synthese sowie der synthetisierten Verbindungen nach der Synthese auszuschließen, wurde der Lichtbogenofenaufbau in eine Handschuhbox (Ar) eingebaut (Abbildung

4-1b). Zur Optimierung der Anlage für den Betrieb in einer Handschuhbox wurden zusätzliche Anpassungen vorgenommen, z.B. Kleinflanschverbindungen statt geschliffene Glasverbindungen mit Vakuumfett. Der Kupfertiegel wurde nach jeder Synthese ausgebaut und gereinigt. Durch die Verwendung eines hohlen Kupfertiegels, in den kleinere Kupfervolltiegel eingesetzt werden können, erleichtert sich zusätzlich die Reinigung der Tiegel.

| Element | Hersteller | Reinheit | Form |
|---------------------------------|--|-----------------------|---------------------|
| Lithium* | Alfa Aesar | 3N | Barren |
| Bor | Alfa Aesar | 2N5 | Stücke |
| Kohlenstoff (^{12}C) | Alfa Aesar | 5N5 | Stangen |
| Kohlenstoff (^{13}C) | Cambridge Isotopes | 99 m% ^{13}C | Pulver |
| | Sigma Aldrich | 99 m% ^{13}C | Pulver |
| Stickstoff ^[a] | Linde AG | k.A. | Gas |
| Natrium* | Merck | 2N8 | Stücke |
| Silizium | Alfa Aesar | 6N | Stücke |
| Chlor* ^[b] | Alfa Aesar | 3N | Kristallines Pulver |
| Calcium* ^[c] | ABCR | k.A. | Stücke |
| Scandium* | Smart Elements | 5N | Stücke |
| | Chempur | 3N | Stücke |
| Titan | Sigma Aldrich | 4N5 | Stücke |
| Chrom | Sigma Aldrich | 4N6 | Stücke |
| Mangan | Chempur | 4N | Stücke |
| Eisen | Sigma Aldrich | 4N | Stücke |
| Cobalt | Cerametek Materials | 5N5 | Stücke |
| Nickel | Chempur | 4N5 | Stücke |
| Selen | Alfa Aesar | 5N | Pulver |
| Brom* ^[d] | Sigma Aldrich | 2N | Kristallines Pulver |
| Yttrium* | Chempur | 3N | Stücke |
| Niob | Alfa Aesar | 3N | Pulver |
| Ruthenium | Alfa Aesar | 4N | Stücke |
| Rhodium | Alfa Division | 4N5 | Stücke |
| Zinn | Heraeus | 5N | Kugeln |
| Iod* | Alfa Aesar | 4N | Kristallines Pulver |
| Dysprosium* | Ames | 6N8 | Stücke |
| Lutetium* | Ames | 2N7 | Stücke |
| | Smart Elements | 4N | Stücke |
| Tantal ^[e] | Changsha South Tantalum Niobium Co. Ltd. | 97,8% | Hohl- und Vollrohr |
| Osmium | Colonial Metals | 3N5 | Stücke |
| Iridium | Colonial Materials | 4N5 | Stücke |
| Blei* | Strem Chemicals | 6N | Kugeln |
| Bismut | Sigma Aldrich | 6N | Stücke |

Tabelle 4-1: Übersicht der verwendeten Reinelemente mit der Angabe des jeweiligen Herstellers, der Reinheit und der Form. Die mit einem Stern (*) markierten Elemente wurden ausschließlich unter Ar-Atmosphäre gehandhabt. [a] Es wurde Stickstoffgas verwendet. Anstatt der Reinelemente wurden die Verbindungen [b] TeCl_4 , [c] CaC_2 und [d] CBr_4 eingesetzt. [e] Ausgangsmaterial für die Tantalampullen. k.A.: keine Angabe des Herstellers.

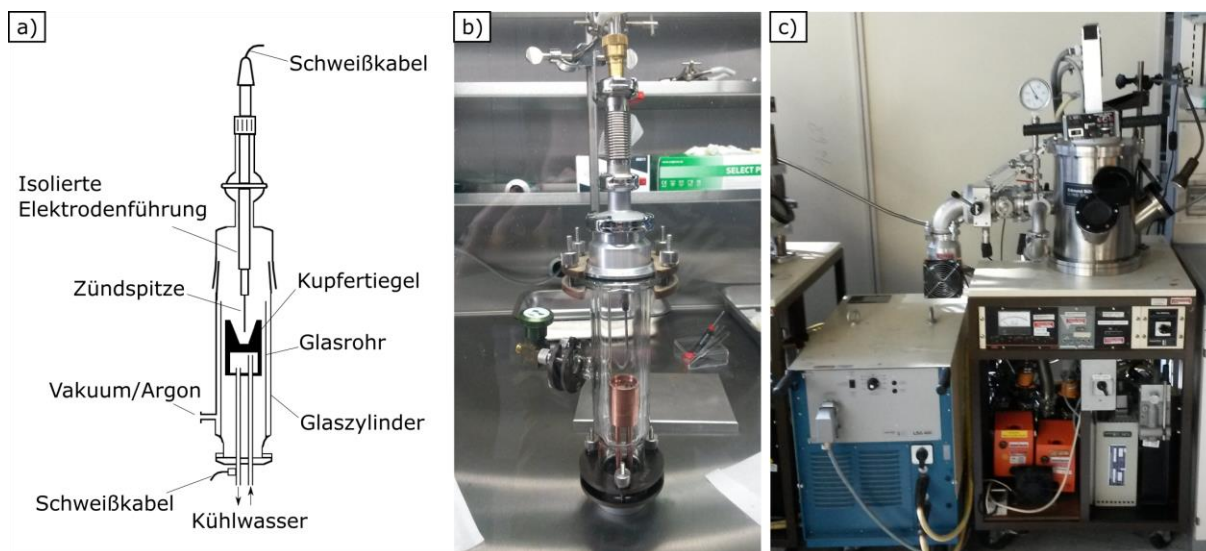


Abbildung 4-1: Miniaturisierte Lichtbogenofenanlage konzipiert von Pöttgen *et al.*^[215] in (a) schematischer Aufbau und in (b) optimierter Aufbau, eingebaut in eine Handschuhbox (Ar-Atmosphäre). (c) Kommerziell erhältliche Lichtbogenofenanlage (Firma: Edmund Bühler, Baujahr: 1990).

Neben diesem Lichtbogenofenaufbau wurde zusätzlich eine kommerziell erhältliche Anlage der Firma Edmund Bühler (Abbildung 4-1c) verwendet. Die Anlage besitzt eine wassergekühlte Kupferplatte (Durchmesser: 250 mm) mit 8 verschiedenen großen Tiegelvertiefungen (Durchmesser: 25 mm und 35 mm) und eine Ceroxid-dotierte Wolframelektrode wurde verwendet. Vor jeder Probensynthese wurde eine Zirkoniumkugel zum Gettern des Luftsauerstoffs aufgeschmolzen. Diese Lichtbogenofenanlage wurde vor allem für die Synthese der einkristallinen Sc_3CoC_4 -Whisker verwendet, da sich sehr große Temperaturgradienten beim Abschalten des Lichtbogenofens zwischen der Probe und dem Kupfertiegel erzeugen lassen und somit das Wachstum der Whisker begünstigt wird.

Für die Probensynthesen in den verschiedenen elektrischen Lichtbogenofenanlagen wurden die Reinelemente durch vorsichtiges Erwärmen miteinander verbunden. Anschließend wurden die Proben mehrmals gewendet und erneut aufgeschmolzen, um homogene Schmelzlinge zu erhalten. Da nicht alle Proben, die in der vorliegenden Dissertation diskutiert werden, mit dieser Synthesemethode hergestellt werden konnten, sind in den folgenden Kapiteln die Details zur Herstellung der ^{13}C -Pellets (Kap. 4.1.1) und zu den jeweiligen Probendarstellungen (Kap. 4.1.2 – 4.1.5 und Kap. 4.2) angegeben.

4.1.1 Synthese der ^{13}C -Pellets

Für die Synthese von $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ (Kap. 2.2) und der $\text{Sc}_3\text{Co}^{(12}\text{C}_{1-z}\text{C}_z)_4$ -Substitutionsreihe (Kap. 3.3.3) mit ^{13}C -angereichertem Kohlenstoff wurde ^{13}C -Pulver (Hersteller: *Cambridge Isotopes* und *Sigma Aldrich*) verwendet. Dieses ^{13}C -Pulver wurde zunächst mittels *spark plasma sintering* (SPS) nach den experimentellen Bedingungen von Villeroy *et al.*^[116] von Dr. Daniel Eklöf (Stockholm University) zu einem

kompakten ^{13}C -Pellet gesintert. Hierfür wurde das ^{13}C -Pulver in eine Form gegeben und von unten und oben von Graphitscheiben umschlossen. Die beiden Graphitscheiben sind wassergekühlt und befinden sich in einer uniaxialen Druckkammer.^[216] Um die Druckkammer wurde zusätzlich eine Graphitfolie mit einem kleinen Loch gelegt. Durch das Loch wurde die Temperatur der Probe während des Sinterns mit einem Pyrometer gemessen.^[216] Der Aufbau befindet sich in einer evakuierten Kammer, die sich zusätzlich noch in einer Handschuhbox (Ar) befindet. Durch das Anlegen eines gepulsten Gleichstroms und eines äußeren Drucks wurde das ^{13}C -Pulver bei hohen Temperaturen ($\sim 2200^\circ\text{C}$) für ca. 3 Minuten gesintert. Das sehr kompakte ^{13}C -Pellet hatte noch geringe Graphitrückstände der Graphitscheiben auf der Oberfläche, die mit einem Diamantschleifpapier entfernt wurden.

Um den ^{13}C -Gehalt der Pellets nach der SPS-Behandlung zu untersuchen, wurden Raman-Spektroskopiestudien an den ^{13}C - und einem ^{12}C -Graphitpellet (mit einem natürlichen ^{13}C -Isotopengehalt von 1,1 at%) mit einem *Thermo-Fischer* DXR Raman-Mikroskop mit einem 10 mW Nd:YAG Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) durchgeführt. Für die Pellets werden 6 unabhängige Graphitbanden inklusive kombinierter Banden und Obertönen beobachtet (Abbildung 4-2; zu besserer Übersicht wird nur die Messung eines ^{13}C - und des ^{12}C -Pellets gezeigt) und entsprechend der Literaturangaben^[217,218] zugeordnet. Die maximalen Intensitäten der Peaks wurden zur Bestimmung der Wellenzahlen der unabhängigen Banden verwendet und sind in Tabelle 4-2 angegeben. Eine ausgeprägte Rotverschiebung ist für alle beobachteten Banden der mit ^{13}C -angereicherten Pellets im Vergleich mit dem ^{12}C -Pellet zu erkennen. Alle Spektren zeigen keine Satellitenbanden und weisen so auf einen relativ sauberen Isotopenanteil in allen Pellets hin. Um den ^{13}C -Isotopenanteil zu bestimmen, wurde ein einfaches harmonisches Oszillatormodell angewendet, wobei die Frequenz ν proportional zu $\sqrt{\frac{k}{M_{\text{molar}}}}$ mit der Isotopenmasse M_{molar} und der Kraftkonstanten k ist. Es wird, vergleichbar mit Graphen, die gleiche Kraftkonstante k für beide Kohlenstoffisotope angenommen, was zu einem einfachen Zusammenhang zwischen der Wellenzahl und der Isotopenmasse führt:

$$\begin{aligned} \nu(^{12,011}\text{C}) \sqrt{M_{\text{molar}}(^{12,011}\text{C})} &= \\ &= \nu(p^{13,00336}\text{C}) \sqrt{\left(M_{\text{molar}}(^{12,011}\text{C}) + p \left(M_{\text{molar}}(^{13,00336}\text{C}) - M_{\text{molar}}(^{12,011}\text{C}) \right) \right)} \end{aligned} \quad (8)$$

wobei p den zusätzlichen ^{13}C -Anteil im Vergleich zum natürlichen Anteil in ^{12}C und somit den ^{13}C -Dotierungsgrad beschreibt.^[218] Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhangs für alle unabhängigen Raman-Moden ergibt sich eine durchschnittliche ^{13}C -Anreicherung von $95,5 \pm 1,2 \%$ (*Cambridge Isotopes*) und $103,4 \pm 3,7 \%$ (*Sigma Aldrich*).

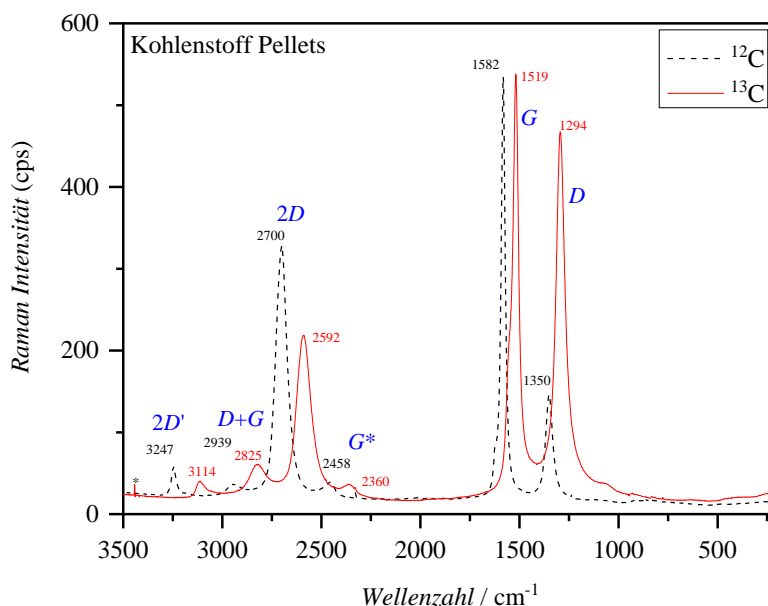


Abbildung 4-2: Raman Spektren des ^{12}C - (gestrichelte schwarze Linie) und eines ^{13}C -Pellets (rote Linie; ^{13}C -Pulver: *Sigma Aldrich*) nach der SPS-Behandlung. Die beobachteten Banden wurden den typischen Graphitbanden (blaue Großbuchstaben) zugeordnet und die Peakmaxima definieren die Wellenzahlen der einzelnen Banden.

| Graphitbanden | D | G | G* | 2D | D+G | 2D' |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $\nu(^{12}\text{C}) / \text{cm}^{-1}$ | 1350 | 1582 | 2458 | 2700 | 2939 | 3247 |
| $\nu(^{13}\text{C})^{[a]} / \text{cm}^{-1}$ | 1301 | 1523 | 2363 | 2598 | 2834 | 3124 |
| $\nu(^{13}\text{C})^{[b]} / \text{cm}^{-1}$ | 1294 | 1519 | 2360 | 2592 | 2825 | 3114 |

Tabelle 4-2: Zugeordnete Graphitmoden für die ^{12}C - und ^{13}C -Pellets. Die ^{13}C -Pulver der Hersteller [a] *Cambridge Isotopes* und [b] *Sigma Aldrich* wurden mittels SPS zu ^{13}C -Pellets kompaktiert. Für die Zuordnung der jeweiligen Banden siehe Ref. [218].

Zusätzlich wurde ein ^{13}C -Pellet (*Sigma Aldrich*) mit einer Perseus Kopplung des *Bruker Alpha FTIR*- (Fourier Transform Infrarot) Spektrometers charakterisiert, das sich direkt auf dem Gasausgang eines *Netzsch Jupiter F3 STA*- (simultane thermische Analyse) Ofens befindet. Ein Standard DTA-Probenhalter mit einem Alox-Tiegel wurde verwendet, um das ^{13}C -Pulver des Pellets mit 40 K/min zwischen 35°C und 1200°C in einer oxidierenden Atmosphäre (synthetische Luft: 50 ml/min, Helium: 20 ml/min) aufzuheizen. Die FTIR-Spektren wurden kontinuierlich alle 11 s gemessen. Um den ^{13}C -Anreicherungsgrad des ^{13}C -Pellets zu bestimmen, wurde die temperaturabhängige Intensität der charakteristischen asymmetrischen C=O Streckschwingung bei 2265 cm^{-1} ($^{13}\text{CO}_2$) und 2365 cm^{-1} ($^{12}\text{CO}_2$) analysiert. Die dabei erhaltene ^{13}C -Anreicherung von 99,2 m% ist sehr nah an 100 m% und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Raman Messungen (siehe oben).

Darüber hinaus wurden ^{13}C -Pellets beider Hersteller (*Cambridge Isotopes*; *Sigma Aldrich*) in je einem Platintiegel bei den gleichen Parametern analysiert und die Rückstände in beiden Tiegeln anschließend mit REM-EDX-Analysen charakterisiert. Hier wurden bei den Rückständen eines ^{13}C -Pelletes (*Cambridge Isotopes*) minimale Konzentrationen von Chrom und Silizium gefunden, die in den Rückständen des anderen ^{13}C -Pellets (*Sigma Aldrich*) nicht beobachtet werden.

Durch die Synthese der ^{13}C -Pellets ist es möglich, dass eventuelle Fe- oder Ni-Verunreinigungen durch Diffusionsprozesse in die Pellets gelangen. Wie durch Eickerling *et al.*^[64] gezeigt wurde, erniedrigen bereits geringste Substitutionsgrade ($y = 0,05$) in $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_4$ ($\text{T}' = \text{Fe}, \text{Ni}$) den supraleitenden Übergang T_c von 4,5 K ($y = 0$) auf 3,4 K (Fe) bzw. 2,8 K (Ni). Um den Einfluss von möglichen Fe- oder Ni-Verunreinigungen auf den $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Kohlenstoff-Isotopeneffekt in Sc_3CoC_4 auszuschließen (Kap. 3.3.3), wurden magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessungen, $M(\mu_0 H)$, bei einer Temperatur von 2 K für beide ^{13}C -Pellets sowie eines ^{12}C -SPS-kompaktierten Pellets gemessen (für Details siehe Kap. 4.7). Nach Abzug des diamagnetischen Anteils von Graphit^[219] zeigt sich, dass sowohl das ^{12}C - als auch ein ^{13}C -Pellet (^{13}C -Pulver: *Sigma Aldrich*) keinerlei Magnetismus zeigen (Abbildung 4-3: schwarze Quadrate und rote Kreise). Für das zweite ^{13}C -Pellet (^{13}C -Pulver: *Cambridge Isotopes*) wird eine paramagnetische Sättigung mit 0,38 emu/g beobachtet (blaue Dreiecke), was auf paramagnetische Verunreinigungen hinweist.

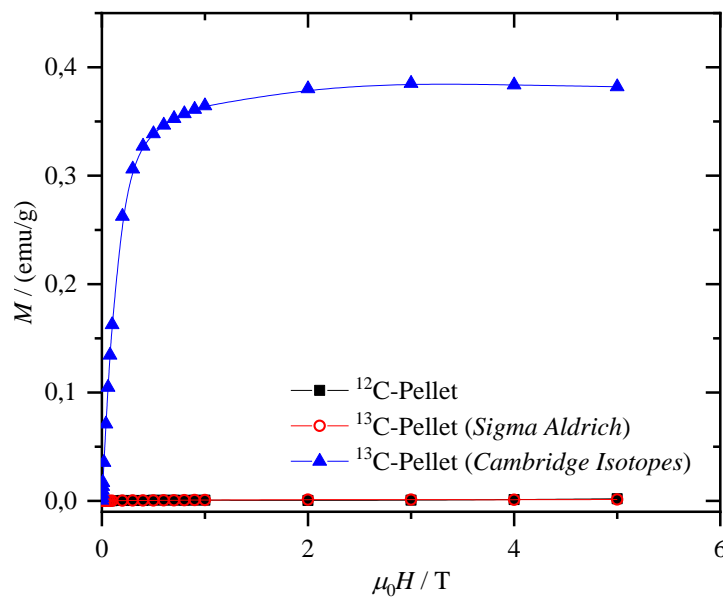


Abbildung 4-3: Magnetisierungskurven der SPS kompaktierten ^{12}C - (schwarze Quadrate) und ^{13}C -Pellets (^{13}C -Pulver von *Sigma Aldrich*: rote Kreise; ^{13}C -Pulver von *Cambridge Isotopes*: blaue Dreiecke) bei 2 K nach dem Abzug des diamagnetischen Anteils von Graphit.^[219]

4.1.2 Synthese der RB_2C_{2-z} -Verbindungen

Die Synthese der verschiedenen RB_2C_{2-z} -Verbindungen mit $R = \text{Sc, Y, Lu, Dy}$ mit $z = 0$ und $R = \text{Sc}$ mit $z = 1, 2$ sowie der ^{13}C -angereicherten $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben (Kap. 2) erfolgte in der miniaturisierten Lichtbogenofenanlage. In einem ersten Syntheseschritt wurden die R -Elemente mit den Borstücken zusammengeschmolzen, anschließend wurde der Kohlenstoff (^{12}C -Stücke oder ^{13}C -Pellets) mit der RB_2 -Schmelze verbunden und schließlich unter mehrmaligem Aufschmelzen langsam gelöst. Hierbei wurde darauf geachtet, dass es nicht zu einem plötzlichen thermischen Zerplatzen der Proben kommt, wie es auch für die Synthese von YTB_4 ($T = \text{Mo, W, Re}$) berichtet wird.^[220] Sobald der Kohlenstoff vollständig in der RB_2 -Schmelze gelöst wurde, was durch die Bildung eines homogenen Schmelzlings zu erkennen war, wurde der Abstand der Zündspitze zur Probe um einige Zentimeter erhöht. Dadurch wurde verhindert, dass die geschmolzenen Proben plötzlich in Richtung der Zündspitze springen und sich mit dieser verbinden. Diese Beobachtung wurde bei den ersten ScB_2C_2 -Synthesen im Laufe der vorliegenden Arbeit gemacht und eine Separierung der Proben von den Zündspitzen war nicht mehr möglich. Anschließend wurden die Proben durch mehrmaliges Wenden und erneutes Aufschmelzen weiter homogenisiert. Durch die Verwendung eines Kupfertiegeleinsatzes kühlten die aufgeschmolzenen RB_2C_{2-z} -Proben sehr langsam ab und es wurde eine deutliche Verbesserung der Kristallinität erreicht. Durch dieses langsame Abkühlen war es unter anderem möglich, qualitativ hochwertige Einkristalle von CeB_6 (Probe **111**) zu erhalten, an denen Einkristall-Röntgenbeugungsstudien mit einer Auflösung von $\sin(\theta_{\max})/\lambda \leq 1,613 \text{ \AA}^{-1}$ am Lehrstuhl CPM (Universität Augsburg von Priv. Dr. Georg Eickerling und M. Sc. Andreas Fischer) durchgeführt werden konnten. Die Massenverluste durch die Lichtbogenofensynthesen der RB_2C_{2-z} -Proben lagen typischerweise zwischen 1 m% und 2 m%.

Ein Einkristall wurde aus einer ScB_2C_2 -Probe (Probe **1**) extrahiert, die von Dr. O. Reckeweg und Prof. Dr. F. J. DiSalvo (beide Cornell University, New York, USA) in Kooperation mit Prof. Dr. R. Pöttgen (Universität Münster) hergestellt wurde. Hierfür wurden die Reinelemente in Pulverform verwendet (Sc: Alfa Aesar, 3N; B: Strem, 2N5; C: Strem, 5N) und ohne zusätzliche Bindemittel kalt zu einem Pellet gepresst. Nach der Lichtbogenofensynthese wurde der Probenansatz in einem verschweißten Tantaltiegel in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen und für 3 Tage bei 900°C getempert. Da es bei allen Lichtbogenofensynthesen der ScB_2C_2 -Proben zur Bildung der Fremdphasen ScB_2C und ScB_2 kommt, wurden die Schmelzlinge unter Ar-Atmosphäre mit einem Achatmörser zu Pulver zerkleinert und mit einer Mischung aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis von 1:1 für ca. 5 Minuten gewaschen. Das Pulver wurde mit Isopropanol und destilliertem Wasser mehrmals gespült, um die Säuremischung zu entfernen, und auf einem Filterpapier getrocknet. Ein Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme einer ScB_2C_2 -Probe (Probe **112**) nach dem Aufschmelzen und nach dem Waschen ist in Abbildung 4-4 zu sehen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Reflexe der beiden Fremdphasen (ScB_2C und ScB_2 markiert mit * bzw. +) in der gewaschenen Probe verschwunden sind. Die Zellparameter der ScB_2C_2 -Hauptphase, die durch Profilverfeinerungen mit der Le Bail Methode

der jeweiligen Datensätze erhalten wurden, ändern sich aufgrund der Säurebehandlung nicht: $a = 5,2450(1) \text{ \AA}$, $b = 10,1652(2) \text{ \AA}$, $c = 3,4421(1) \text{ \AA}$ bei der aufgeschmolzenen Probe bzw. $a = 5,2428(1) \text{ \AA}$, $b = 10,1651(2) \text{ \AA}$, $c = 3,4425(1) \text{ \AA}$ bei der gewaschenen Probe. Somit kann eine Zersetzung der polykristallinen ScB_2C_2 -Probe durch das Waschen mit $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ innerhalb von 5 Minuten ausgeschlossen werden. Es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass sich die Qualität von Einkristallen durch die Säurebehandlung verschlechtert.

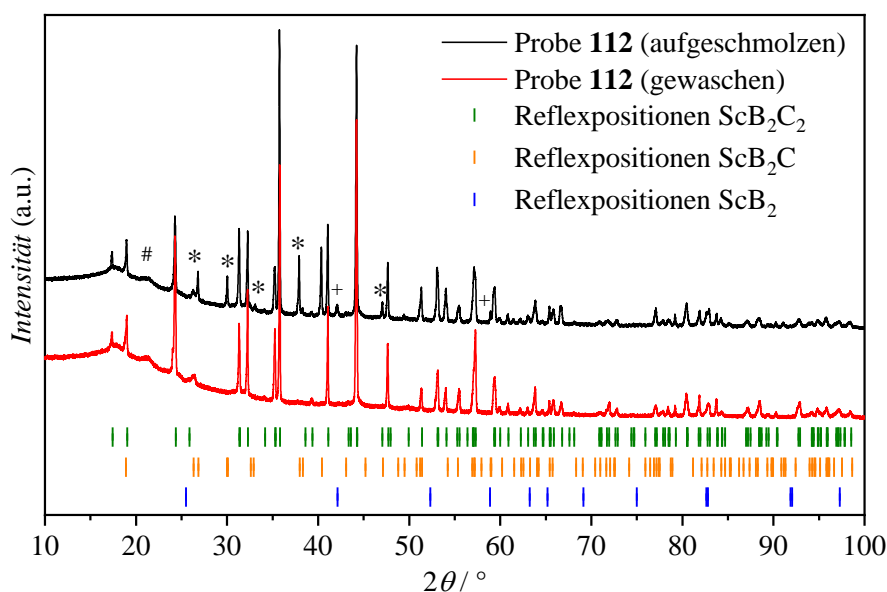


Abbildung 4-4: Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme einer ScB_2C_2 -Probe (Probe **112**) nach der Synthese im elektrischen Lichtbogenofen (schwarz) und nach dem Waschen mit einer Säurelösung (rot; für Details siehe Text). Die Reflexpositionen der Verbindungen ScB_2C_2 (grün),^[10] ScB_2C (orange)^[27] und ScB_2 (blau)^[221] sind als vertikale Linien gezeigt. Zusätzlich sind die Reflexe der Verunreinigungsphasen ScB_2C (*) und ScB_2 (+) markiert. Der schwache verbreiterte Reflex (markiert mit #) wird durch Vakuumfett verursacht, das zur Befestigung der Pulverproben auf den Probenhaltern verwendet wurde.

4.1.3 Interkalation der RB_2C_2 -Verbindungen mit Lithium

Die Interkalation von ScB_2C_2 mit Lithium wurde mit drei verschiedenen Verfahren untersucht: mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi), mit elementarem Lithium in flüssigem Ammoniak bzw. bei hohen Temperaturen in einer Tantalampulle. Für die Reaktion mit *n*-BuLi wurde ScB_2C_2 -Pulver in einem Schlenkkolben mit Hexan versetzt und die benötigte Menge (Zielstöchiometrie: LiScB_2C_2) an *n*-BuLi mit einer Kanüle durch ein Septum hinzugegeben. Der Probenansatz (Probe **14**) wurde während der Reaktion mit einem Kältebad aus Trockeneis und Isopropanol gekühlt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 4 Stunden wurde das Kältebad entfernt und das Hexan über eine Kanüle langsam verdampft.

Für den zweiten Ansatz wurde ScB_2C_2 -Pulver in einen Schlenkkolben gegeben, in dem sich zusätzlich ein Stück elementares Lithium befand (Probe **15**; Einwaage: LiScB_2C_2). Zunächst wurde Ammoniak über eine Kühlfalle verflüssigt und über eine Destillationsbrücke in den Schlenkkolben mit dem ScB_2C_2 -Pulver und dem elementaren Lithium geleitet. Das Lithium löst sich im flüssigen Ammoniak und es ist eine Blaufärbung der Lösung aufgrund der solvatisierten Elektronen zu beobachten.^[115] Während der Reaktionsdauer (ca. 4 Stunden) wurde der Probenansatz mit einem Kältebad (Trockeneis, Isopropanol) gekühlt. Der flüssige Ammoniak wurde nach der Reaktionszeit über einen Schlauch in einen Schlenkkolben mit destilliertem Wasser geleitet und somit neutralisiert.

Die Hochtemperaturinterkalation von ScB_2C_2 und der RB_2C_2 -Verbindungen ($R = \text{Y, Lu, Dy}$) mit Lithium bzw. Natrium wurde in Tantalampullen durchgeführt. Die Tantalampullen wurden aus einem Ta-Rohr und zwei Deckeln hergestellt. Die Oxidschicht der drei Werkstücke wurde zunächst mit Diamantschleifpapier entfernt, um eine Verunreinigung der RB_2C_2 -Proben bei der Interkalation mit Lithium zu verhindern. Die metallisch glänzenden Ta-Teile wurden in Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt und in eine Handschuhbox (Ar) eingeschleust. Durch das Anschweißen eines Deckels an die Unterseite des Ta-Rohrs im elektrischen Lichtbogenofen entstand die Ta-Ampulle. Das Lithium- und Natriummetall wurden in der entsprechenden Stöchiometrie m abgewogen (z.B. Probe **16** mit $m = 1$ in Tabelle 4-3). Hierfür wurde zunächst die obere Mineralölschicht der Metalle mit einem Skalpell entfernt, die die heftige Reaktion von Lithium und Natrium mit Wasser aus der Luft verhindert und für den Transport der Metalle aufgetragen wurde. Die metallisch glänzenden Li- bzw. Na-Stücke wurden in die Tantalampulle gelegt und die stöchiometrische Menge an RB_2C_2 -Pulver hinzugegeben. Das Pulver wurde durch Zerkleinern der Lichtbogenofenschmelzlinge (ScB_2C_2 nach dem Waschen, siehe Kap. 4.1.2) unter Ar-Atmosphäre erhalten. Anschließend wurde die Tantalampulle mit dem zweiten Deckel zugeschweißt. Hierbei war darauf zu achten, dass dieser Schritt nicht zu lange dauerte, da es aufgrund des hohen Schmelzpunkts von Ta ($T_m = 2996^\circ\text{C}$) zum Verdampfen des Lithiums ($T_v = 1347^\circ\text{C}$) bzw. des Natriums ($T_v = 883^\circ\text{C}$) kommt. Die geschlossene Ta-Ampulle (Durchmesser: 7 mm, Länge: 40 mm) wurde in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen und in einen Muffelofen gestellt. Die Interkalation wurde in Anlehnung an die von Vojteer *et al.*^[39] beschriebene Interkalation von β -rhomboedrischem Bor mit Lithium durchgeführt. Die wichtigsten Interkalationsparameter der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Proben sind in Tabelle 4-3 aufgelistet.

| Probe | Einwaage | ΔT_1 | T | t | ΔT_2 |
|----------|--|--------------|------|-----|--------------------------|
| Probe 16 | LiScB ₂ C ₂ | 50 | 200 | 196 | 1 bis 180°C; 5 bis RT |
| Probe 17 | LiScB ₂ C ₂ | 50 | 500 | 196 | 2 bis 180°C; ausschalten |
| Probe 18 | Li _{0,15} ScB ₂ C ₂ | 120 | 800 | 54 | 120 |
| Probe 19 | Li _{0,25} ScB ₂ C ₂ | 120 | 800 | 54 | 120 |
| Probe 20 | Li _{0,35} ScB ₂ C ₂ | 120 | 800 | 54 | 120 |
| Probe 21 | Li _{0,5} ScB ₂ C ₂ | 120 | 800 | 54 | 120 |
| Probe 22 | LiScB ₂ C ₂ | 120 | 800 | 54 | 120 |
| Probe 23 | Li _{0,25} ScB ₂ C ₂ | 100 | 1000 | 54 | 100 |
| Probe 24 | LiScB ₂ C ₂ | 120 | 1000 | 60 | 24 |
| Probe 25 | LiScB ₂ C ₂ | 120 | 1000 | 72 | ausschalten |
| Probe 28 | NaScB ₂ C ₂ | 100 | 800 | 50 | 66,6 |
| Probe 36 | Li _{0,25} YB ₂ C ₂ | 100 | 800 | 54 | 100 |
| Probe 38 | Li _{0,25} LuB ₂ C ₂ | 100 | 800 | 54 | 100 |
| Probe 39 | LiLuB ₂ C ₂ | 100 | 800 | 54 | 100 |
| Probe 41 | Li _{0,25} DyB ₂ C ₂ | 100 | 800 | 54 | 100 |

Tabelle 4-3: Übersicht über die Interkalationsparameter der verschiedenen (Li/Na)_mRB₂C₂-Proben mit $R = \text{Sc, Y, Lu, Dy}$. ΔT_1 und ΔT_2 sind die Aufheiz- bzw. Abkühlraten in °C/Stunde, T die Interkalationstemperatur (°C) und t die Reaktionszeit (h) bei T . „Ausschalten“ bedeutet, dass die Probe im ausgeschalteten Ofen abgekühlt wurde.

Vor der Interkalation mit Lithium war darauf zu achten, dass die Schweißnähte der Tantalampulle perfekt sind. Befinden sich auch nur kleinere Löcher in den Schweißnähten, so kommt es bei den hohen Temperaturen zum Austritt von Lithiumdampf aus den Ta-Ampullen. Dies lässt sich durch eine vollständige Weißfärbung der Quarzglasampulle erkennen, da es zu einer Reaktion des Lithiums mit dem SiO₂ der Quarzglasampulle kommt, die dabei zerstört wird.^[222]

Nach der Hochtemperaturinterkalation wurde die SiO₂-Ampulle und das obere Ende der Tantalampulle unter Argonatmosphäre vorsichtig geöffnet und der Hauptteil des interkalierten RB₂C₂-Pulvers konnte bereits durch Umdrehen der Ta-Ampulle erhalten werden. Kleinere Reste ließen sich mit einem Spatel vorsichtig von den Ampullenwänden und dem Boden extrahieren. Beim Waschen der geleerten Ta-Ampullen mit flüssigem Ammoniak wurde keine Blaufärbung der Lösung beobachtet, was auf das Vorhandensein von freiem Lithium deuten würde.^[115]

4.1.4 Synthese der $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ -Substitutionsreihe

Zur Herstellung der $\text{Sc}_3\text{Co}(\text{}^{12}\text{C}_{1-z}\text{}^{13}\text{C}_z)_4$ -Substitutionsreihe mit $z = 0; 0,5$ und 1 (Kap. 3.3.3) wurden die entsprechenden Elemente in einem stöchiometrischen Verhältnis von $3:1:4$ abgewogen. Für die Anpassung des stöchiometrischen Parameters z wurden die beiden ^{12}C - und ^{13}C -Ausgangselemente im entsprechenden Verhältnis gemischt, wobei der natürliche ^{13}C -Anteil im verwendeten Graphit (ca. $1,1 \text{ at\%}$) vernachlässigt wurde. Zunächst wurden die Elemente Scandium und Cobalt in einer miniaturisierten Lichtbogenofenanlage legiert. Der Kohlenstoff wurde im nächsten Schritt langsam mit der Metallschmelze verbunden und schließlich vollständig gelöst. Bei der Probe mit $z = 0,5$ wurde zuerst der ^{12}C -Kohlenstoff mit dem „ Sc_3Co “-Schmelzling aufgeschmolzen und im nächsten Schritt das ^{13}C -Pellet hinzugegeben. Nach mehrmaligem Homogenisieren der Proben lag der Massenverlust bei weniger als $0,35 \text{ m\%}$.

4.1.5 Synthese der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Substitutionsreihe

Für die Synthese der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Substitutionsreihe mit $y = 0,1; 0,5; 0,75$ und 1 (Kap. 3.4) wurden zunächst über eine Zwischensynthese Proben der Zusammensetzung $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{C}_4$ im elektrischen Lichtbogenofen hergestellt, wobei mit $y > 0,1$ vor allem die Bildung von Sc_3C_4 ^[177] zu beobachten ist. Da sich Sc_3C_4 innerhalb weniger Stunden durch Luftfeuchtigkeit zersetzt^[177] und auch Sc_3MnC_4 die gleiche Tendenz zeigt, müssen die Proben unter inerten Bedingungen (Ar) präpariert werden. Der „ $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{C}_4$ “-Schmelzling wurde zu Pulver zerkleinert und anschließend die doppelte Manganmenge (z.B. $3:2:4$ für Sc_3MnC_4) hinzugegeben. Hierdurch wurde der hohe Abdampf des Mangans ausgeglichen, der durch die Lichtbogenofensynthese entsteht.^[79] Das Pulver wurde in ein Presswerkzeug (Durchmesser: 6 mm) gefüllt und unter inerten Bedingungen (Ar) zu einem Pellet mit einer Gesamtmasse zwischen 180 mg und 200 mg gepresst. Das Pellet wurde schließlich $1\times$ pro Probenseite aufgeschmolzen, um den Manganabdampf gering zu halten. Der Massenverlust lag trotzdem bei bis zu $12,7 \text{ m\%}$. Für mehrmaliges Aufschmelzen (Sc_3MnC_4 -Probe **105**: $6\times$) wurde ein Abdampf von ca. 24 m\% beobachtet. Zusätzlich wurden die Sc_3MnC_4 -Probe **106** bei 800°C bzw. die Sc_3MnC_4 -Proben mit $y = 0,1; 0,5; 0,75$ und 1 (Probe **108** – Probe **110** und Probe **105**) bei 900° für 4 Wochen ausgeheilt und in einem Wasserbad abgeschreckt.

4.2 Synthese von Einkristallen

Nach der Synthese im elektrischen Lichtbogenofen ist es für einige Proben, z.B. Sc_3RhC_4 und Sc_3IrC_4 ,^[44] bereits möglich, qualitativ hochwertige Einkristalle zu erhalten. Für das strukturverwandte Sc_3CoC_4 wachsen beim schnellen Abkühlen nach der Synthese einkristalline Whisker, die maximale

Dimensionen von $4000 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ aufweisen.^[65,151] Die Bildung kleinerer Whisker konnte im Laufe der vorliegenden Arbeit auch für die Phasen der Zusammensetzung $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ mit $T' = \text{Ru}, \text{Rh}$ und Os beobachtet werden. Hierfür zeigte sich, dass große Temperaturgradienten ΔT nötig sind, um die $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Whisker zu erhalten. Die größten Sc_3CoC_4 -Whisker konnten in einer kommerziell erhältlichen Lichtbogenofenanlage (Firma Edmund Bühler, siehe Kap. 4.1) hergestellt werden, wenn zum ersten Mal ein homogener Schmelzling beobachtet wurde, was sich durch ein ebenmäßiges Leuchten und eine gleichmäßige Rotation der aufgeschmolzenen Probe zeigte. Der Lichtbogenstrom wurde stark erhöht, bis sich die Rotation in ein „Hin-und-Her-Wackeln“ änderte. Wurde der Lichtbogen dann abrupt ausgeschaltet, kam es zu einem hohen ΔT zwischen der aufgeschmolzenen Probe und der wassergekühlten Kupferplatte und das Wachstum der Whisker wurde an der Probenoberfläche beobachtet. Entweder bildeten sich 1 – 2 sehr lange Whisker (Länge $\geq 1000 \mu\text{m}$) oder mehrere kleine Whisker (Länge $< 1000 \mu\text{m}$), wobei die Anzahl der Whisker auch von der Probengröße abhängig war. So ließen sich bis zu 30 Whisker (Länge: $500 - 1000 \mu\text{m}$) pro Aufschmelzvorgang erhalten, wenn sehr große Probenmassen ($\sim 12 \text{ g}$) verwendet wurden. Typische Probenansätze hatten zwischen $300 - 500 \text{ mg}$ und es war möglich sehr lange Sc_3CoC_4 -Whisker zu Beginn der Synthese zu erhalten bzw. viele kürzere Whisker bei weiteren Aufschmelzvorgängen. Durch die hohen Temperaturgradienten kam es zusätzlich zur Loch- und Rissbildung auf der Probenoberfläche und die Probe wurde brüchig. Die Sc_3CoC_4 -Whisker ließen sich nach dem Abkühlen des Schmelzlings unter einem Lichtmikroskop mit einem Skalpell extrahieren. Auf diese Weise wurden alle Sc_3CoC_4 -Whisker hergestellt, die in den Kapiteln 3.2 und 3.3.3 diskutiert werden.

Eine andere Möglichkeit hochwertige Einkristalle zu erhalten, ist das Ausheilen der aufgeschmolzenen Proben unter Vakuumbedingungen. Hierfür werden die Proben meist in Metallfolien (z.B. RB_2C mit $R = \text{Y}, \text{Tb} - \text{Lu}$ in Molybdän-Folie)^[211] oder Metallampullen (z.B. YB_2C_2 , GdB_2C_2 in Ta-Ampullen)^[80] eingepackt und schließlich in evakuierten Quarzglasampullen abgeschmolzen. Die Reaktionszeiten in einem Muffel- oder Röhrenofen ($T \leq 1250^\circ\text{C}$) liegen zwischen mehreren Tagen^[80] bis zu mehreren Wochen.^[211] Die ausgeheilten Proben werden zerstoßen und die Einkristalle werden aus den Pulvern extrahiert. Die direkte Synthese aus den Elementen kann ebenfalls in einer Quarzglasampulle durchgeführt werden, vor allem wenn sehr flüchtige Elemente (z.B. Selen)^[223] verwendet werden. So wurde NbSe_3 (Probe **44**) aus den Ausgangselementen in Pulverform im stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 (Nb:Se) in einer evakuierten Quarzglasampulle in einem Röhrenofen auf 700°C aufgeheizt (Aufheizrate: $7,7^\circ\text{C/h}$). Nach 14 Tagen wurde die Ampulle in einem Eiswasserbad abgeschreckt^[223] und NbSe_3 -Einkristalle wurden erhalten.

Das Ausheilen der polykristallinen Proben kann auch in einem Induktionsofen durchgeführt werden. Hierbei können deutlich höhere Temperaturen ($T \leq 2000^\circ\text{C}$) erreicht werden, wodurch sich die Reaktionszeiten reduzieren. Die Proben werden beispielsweise in evakuierte Quarzglasampullen abgeschmolzen und in eine Glasapparatur eingesetzt, die sich in der Mitte einer wassergekühlten Kupferspule befindet.^[224] Durch die Kupferspule fließt ein Wechselstrom, der zur Erwärmung der Probe führt.

Eine Wasserzufuhr am unteren Ende der Glasapparatur verhindert das Schmelzen der Quarzglasampulle und führt zu einem schnellen Abkühlen nach dem Abschalten des Wechselstroms.^[224] Die Probe wird während der Temperaturbehandlung leicht unterhalb des Schmelzpunktes gehalten. Somit ließen sich bereits qualitativ hochwertige Einkristalle von $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ mit $T' = \text{Fe, Co, Ni, Ru, Os}$ ^[45,46,64,124] und ScNiB_4 ^[117] erhalten. Durch die Verwendung von Tiegeln ist möglich, eine bessere Kopplung mit dem Wechselstrom der Kupferspule zu erhalten und somit die Erwärmung der Probe zu verbessern. Als Tiegelmaterien werden Materialien mit einem hohen Schmelzpunkt, z.B. Graphit,^[10] glasartiger Kohlenstoff^[225] oder Tantal^[226] verwendet.

In den folgenden Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 wird auf zwei weitere experimentelle Methoden eingegangen, um qualitativ hochwertige Einkristalle von ScB_2C_2 (Kap. 2.2) und Sc_3CoC_4 (Kap. 3.2.3) zu erhalten.

4.2.1 Chemischer Gasphasentransport

Eine Möglichkeit qualitativ hochwertige Einkristalle herzustellen ist der chemische Gasphasentransport. Dieser Reaktionsweg wurde bereits 1852 von R. Bunsen bei der Bildung von Fe_2O_3 beobachtet^[227] und kann für die Reindarstellung von Metallen (z.B. Ti, Zr)^[228] angewendet werden. Hierfür wird eine Ausgangsverbindung A in Pulverform und eine Verbindung B in eine Quarzglasampulle gefüllt, die unter Vakuumbedingungen abgeschmolzen wird.^[229,230] Anschließend wird die Quarzglasampulle in einen Röhren- oder Mehrzonenofen gelegt. Beim Aufheizen wird die Verbindung B gasförmig und ab einer bestimmten Temperatur reagieren A und B reversibel zu einer flüchtigen Verbindung C. Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht ist, wird ein Temperaturgradient an die Quarzglasampulle durch das Öffnen einer Seite des Röhrenofens oder durch die Einstellung zweier verschiedener Temperaturen in einem Mehrzonenofen angelegt. Handelt es sich bei der Reaktion zu C beispielsweise um eine exotherme Reaktion (negatives ΔH^0), so wird ein Massentransport von der kalten (Quelle) zur heißen Seite (Wachstum) der Ampulle beobachtet. An der heißen Seite zerfällt C wieder zu A (fest) und B (gasförmig), wobei B wieder zur kalten Seite der Ampulle diffundiert. Für eine endotherme Reaktion (positives ΔH^0) erfolgt die Transportreaktion in die andere Richtung (vom heißen zum kalten Ende der Quarzglasampulle).^[229,230] Um die Reaktion zu unterbrechen, wird die Quarzglasampulle auf der Quellenseite aus dem Ofen geholt, sodass es zu keiner Kontamination der Wachstumsseite kommt.

Das Kristallwachstum von Sc_3CoC_4 wurde in der vorliegenden Arbeit mit drei verschiedenen Transportmitteln (Iod, Tellurtetrachlorid, Tetrabrommethan) untersucht. Das Kristallwachstum mit Iod wird beispielsweise bei MnB_4 beobachtet.^[231] TeCl_4 wird vor allem als Transportmittel für Oxide verwendet^[229] und dient in diesem Fall als Zwischenverbindung, die sich bei hohen Temperaturen unter anderem zu Chlorgas zersetzt.^[230] Aus demselben Grund wird auch CBr_4 eingesetzt, bei dem durch die thermische Zersetzung gasförmiges Brom entsteht.^[232]

Für die Probenansätze wurde Sc_3CoC_4 im elektrischen Lichtbogenofen hergestellt (Kap. 4.1.4) und unter inerten Bedingungen (Ar) zu Pulver zerkleinert. Das Pulver und das Transportmittel wurden in

einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis abgewogen und in eine ausgeheizte Quarzglasampulle gefüllt. Bei der Einwaage des Transportmittels (Verbindung B) war darauf zu achten, dass der Gasdruck unter den Transportbedingungen einen Wert von 10 bar nicht überschreitet, da die Quarzglasampulle bei der Reaktion zerstört werden kann.^[229] Die Quarzglasampullen wurden unter Vakuumbedingungen und in einer zuvor festgelegten Ampullenlänge (ca. 200 mm) abgeschmolzen. Es war zu beachten, dass die Ampullen nicht zu schnell evakuiert wurden, da die Probenpulver von der Vakuumanlage eingesaugt werden können. Dauert das Abschmelzen der Quarzglasampulle zu lange, kann sich die Quarzglasampulle erwärmen und es kommt unter Umständen zum Abdampf des Transportmittels. Dies kann verhindert werden, indem die Ampullenseite mit dem Probenansatz unter Vakuumbedingungen für kurze Zeit mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Befindet sich Argon in der Ampulle, wenn diese mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, verflüssigt sich das Gas am unteren Ende der Ampulle und beim Erwärmen kann sich ein großer Druck innerhalb der Quarzglasampulle aufbauen, der schließlich zur Zerstörung der Ampulle führt.

Die evakuierten Quarzglasampullen wurden in einen geschlossenen Röhrenofen gelegt. Nach dem Aufheizen wurde eine Seite des Röhrenofens geöffnet und somit ein Temperaturgradient erzeugt. Die Probenansätze befanden sich bei allen Gasphasentransportreaktionen (mit Ausnahme von Probe **50**) auf der kalten Seite des Ofens. Nach der Reaktionszeit t (Tabelle 4-4) wurden die Proben im ausgeschalteten Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer Handschuhbox (Ar) geöffnet.

| Probe | Einwaage | ΔT_1 | T | t | ΔT_2 |
|-----------------|--|--------------|-----|-----|------------------|
| Probe 49 | Sc ₃ CoC ₄ :I (1:0,87) | 12 | 980 | 75 | 100; ausschalten |
| Probe 50 | Sc ₃ CoC ₄ :I (1:0,91) | 12 | 980 | 75 | 100; ausschalten |
| Probe 51 | Sc ₃ CoC ₄ :TeCl ₄ (1:0,38) | 12,5 | 600 | 96 | 100; ausschalten |
| Probe 52 | Sc ₃ CoC ₄ :TeCl ₄ (1:0,39) | 9,8 | 700 | 672 | 100; ausschalten |
| Probe 53 | Sc ₃ CoC ₄ :TeCl ₄ (1:0,40) | 8,3 | 800 | 672 | 100; ausschalten |
| Probe 54 | Sc ₃ CoC ₄ :CBr ₄ (1:0,20) | 9,8 | 700 | 672 | 100; ausschalten |
| Probe 55 | Sc ₃ CoC ₄ :CBr ₄ (1:0,21) | 8,3 | 800 | 672 | 100; ausschalten |

Tabelle 4-4: Übersicht über die Temperaturparameter der Sc₃CoC₄-Proben mit unterschiedlichen Transportmedien. ΔT_1 ist die Aufheizrate in °C/h, T die Reaktionstemperatur (°C), t die Reaktionszeit (h) und ΔT_2 der Temperaturgradient (°C) bei T . „Ausschalten“ bedeutet, dass die Probe nach t im ausgeschalteten Ofen abgekühlt wurde.

Bei vergleichbaren Gasphasentransportreaktionen der Verbindung ScNiB₄ mit Iod (gleiche Temperaturparameter wie Probe **50**) bildeten sich auf der warmen Seite der Quarzglasampulle wohlgeformte, transparente Kristallite. Es zeigt sich durch Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente, dass durch diese Reaktion Thortveitit (Sc₂Si₂O₇) gebildet wurde. Thortveitit ist ein Mineral, in dem Scandium in der

Natur vorkommt.^[115] Es kam also zur Zersetzung von ScNiB_4 , was sich auch im Pulverdiffraktogramm zeigt, in dem Ni_2B und elementares Nickel identifiziert werden. Auf diese Weise kann Scandium aus diesem ternären Borid wieder erhalten werden, wobei das Thortveitit über eine Zwischenreaktion über Scandiumtrifluorid- oder Scandiumtrichlorid wieder zersetzt werden kann.^[115] Bei der Gasphasentransportreaktion in einer Tantalampulle wurden ScOI-Einkristalle erhalten, wobei der Sauerstoff sich durch die Tantaloxidschicht der Metallampulle erklären lässt.

4.2.2 Metallfluss

Die Synthese der beiden Verbindungen ScB_2C_2 (Kap. 4.1.2) und Sc_3CoC_4 (Kap. 4.1.4) erfolgte in einem elektrischen Lichtbogenofen durch das Aufschmelzen der Elemente. Durch das schnelle Abkühlen nach der Synthese war es allerdings nicht möglich das Kristallwachstum entscheidend zu beeinflussen. Durch die Temperaturbehandlung der aufgeschmolzenen Proben in Pulverform in einem metallischen Flussmedium können hohe Diffusionsraten bei relativ moderaten Temperaturen erhalten werden.^[233] Das Flussmedium ist bei Raumtemperatur fest und hat einen niedrigen Schmelzpunkt, z.B. Blei ($T_m = 327^\circ\text{C}$) und Zinn ($T_m = 232^\circ\text{C}$).^[233] So ist es möglich auf Reaktionszeiten von mehreren Wochen und den Einsatz von sehr hohen Temperaturen in einem Induktionsofen zu verzichten.

Die ScB_2C_2 -Einkristalle wurden teilweise in einem Bleifluss hergestellt. Hierfür wurde die aufgeschmolzene Probe zunächst zu Pulver zerkleinert und gewaschen (siehe Kap. 4.1.2). Das Pulver wurde in eine saubere Tantalampulle gefüllt und die entsprechende Menge an Blei hinzugegeben. Die Oberfläche der Bleikugeln wurde vorher mit Diamantschleifpapier unter inerten Bedingungen entfernt. Nach dem Verschweißen der Tantalampulle im elektrischen Lichtbogenofen, wurden die Ta-Ampullen in evakuierten Quarzampullen abgeschmolzen und in einen Muffelofen gestellt. Nachdem die Probenansätze wieder abgekühlt bzw. in einem Wasserbad abgeschreckt wurden, ließ sich die Bleimatrix durch ein Säuregemisch aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid (1:1) entfernen,^[233] die Proben wurden mehrmals mit destilliertem Wasser und Isopropanol gewaschen und getrocknet. Eine Übersicht über die Temperaturparameter der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Proben ist in Tabelle 4-5 zu finden.

Das Kristallwachstum des strukturverwandten, supraleitenden LuB_2C_2 in verschiedenen Metallflussmedien wurde bei einer im Laufe der vorliegenden Dissertation mitbetreuten Masterarbeit ebenfalls untersucht. Hier zeigte sich für Blei, Zinn und Lithium eine Verbesserung der kristallinen Qualität und größere LuB_2C_2 -Kristalle im Vergleich zu aufgeschmolzenen und ausgeheilten LuB_2C_2 -Proben wurden erhalten. Da es zur Zersetzung der LuB_2C_2 -Einkristalle durch das Entfernen der Flussmedien durch die Säurelösung kam, empfiehlt sich hierbei die Verwendung einer Zentrifuge, um die Metallschmelze oberhalb der Schmelztemperatur bereits zu entfernen.^[234] Auch Silizium und Zinn eignen sich für das Kristallwachstum von weiteren $\text{Sc}_x\text{B}_y\text{C}_z$ -Verbindungen.^[2]

Das Kristallwachstum von Sc_3CoC_4 wurde in den Flussmedien Blei, Bismut, Zinn und Lithium untersucht (Tabelle 4-5). Die Probenansätze mit Pb, Bi und Li wurden zusätzlich in Ta-Ampullen eingeschweißt. Die Temperaturbehandlung der Proben wurde in einem Muffelofen in evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt. Nach der Reaktionszeit t wurden die Proben in einem Wasserbad abgeschreckt bzw. der Ofen ausgeschaltet. Die Kristalle ließen sich durch Umdrehen der geöffneten Ta-Ampullen unter inerten Bedingungen (Ar) erhalten. Das restliche Flussmedium wurde mit einer Mischung aus $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ (Pb),^[233] Salpetersäure (Bi)^[115] bzw. mit Ethanol (Li)^[233] entfernt, während für das Auflösen der Zinnmatrix konzentrierte Salzsäure verwendet wurde.^[233]

Wie bereits in Kapitel 3.2.3 diskutiert, bilden sich große, hochreine Sc_3CoC_4 -Einkristalle in einer Lithiumschmelze bei 600°C . Ob es durch die Zugabe von Impfkristallen zu einer Vergrößerung dieser Kristalle kommt, wurde durch einen Sc_3CoC_4 -Pulveransatz (Probe **62**) mit zusätzlichen einkristallinen Sc_3CoC_4 -Whiskern, die auf das Lithiumstück gelegt wurden, analysiert. Nach der Temperaturbehandlung konnten in der Probe jedoch keine Whisker mehr gefunden werden. Im Vergleich zu einem Probenansatz ohne Whisker (Probe **60**) ist kein erkennbarer Unterschied in der Kristallgröße oder -qualität feststellbar.

Zusätzlich wurde das Kristallwachstum bei 700°C (Probe **63**) untersucht. Hierbei konnte der bisher größte Sc_3CoC_4 -Einkristalle (ca. $800 \times 270 \times 225 \mu\text{m}^3$) hergestellt werden. Nachdem die längste Seite des Kristalls auf $600 \mu\text{m}$ verkürzt wurde, konnten parallel zur vorliegenden Arbeit temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bis zu einem externen Druck von $1,45(2) \text{ GPa}$ erfolgreich durchgeführt werden.^[164] Die dabei gemessene Erhöhung des supraleitenden Volumenanteils steht in Übereinstimmung zu vergleichbaren Messungen an einer polykristallinen Sc_3CoC_4 -Probe.^[57] Die Bildung von Einkristallen in einer Lithiumschmelze wird auch bei der Verbindung YbCoC beobachtet.^[235]

| Probe | Einwaage | ΔT_1 | T | t | ΔT_2 |
|----------|---|--------------|------|-----|--|
| Probe 3 | ScB ₂ C:Pb (1:3,83) | 120 | 1000 | 48 | 7 bis 600°C, ausschalten |
| Probe 4 | ScB ₂ C ₂ :Pb (1:9,33) | 120 | 1000 | 48 | 7 bis 600°C, ausschalten |
| Probe 7 | ScB ₂ C ₂ :Pb (1:3,80) | 100 | 1000 | 24 | 1 bis 600°C, abschrecken |
| Probe 8 | ScB ₂ C ₂ :Pb (1:3,82) | 120 | 1000 | 48 | 7 bis 600°C, ausschalten |
| Probe 56 | Sc ₃ CoC ₄ :Pb(1:11,08) | 20 | 1000 | 48 | 2 bis 600°C, abschrecken |
| Probe 57 | Sc ₃ CoC ₄ :Bi(1:14,68) | 20 | 1000 | 48 | 2 bis 600°C, abschrecken |
| Probe 58 | Sc ₃ CoC ₄ :Sn(1:11,39) | 20 | 900 | 196 | ausschalten |
| Probe 60 | Sc ₃ CoC ₄ :Li(1:20) | 20 | 600 | 24 | 100 bis 500°C, abschrecken nach 312h |
| Probe 61 | Sc ₃ CoC ₄ :Li(1:20) | 20 | 600 | 24 | 100 bis 500°C, abschrecken nach 628h |
| Probe 62 | Sc ₃ CoC ₄ :Li(1:20) | 20 | 600 | 24 | 100 bis 500°C, abschrecken nach 345h |
| Probe 63 | Sc ₃ CoC ₄ :Li(1:20) | 20 | 600 | 24 | 100 bis 500°C; nach 32 h auf 700°C; abschrecken nach 672h |

Tabelle 4-5: Übersicht über die Temperaturparameter der verschiedenen ScB₂C₂- und Sc₃CoC₄-Proben in unterschiedlichen Metallflussmedien. ΔT_1 und ΔT_2 sind die Aufheiz- bzw. Abkühlraten in °C/h, T die Reaktionstemperatur (°C) und t die Reaktionszeit (h) bei T . „Ausschalten“ bedeutet, dass die Probe nach t im ausgeschalteten Ofen abgekühlt wurde. „Abschrecken“ bezieht sich auf das plötzliche Abkühlen des Probenansatzes in einem Wasserbad.

4.3 Pulver-Röntgenbeugungsexperimente

Die kristalline Zusammensetzung aller in der vorliegenden Arbeit diskutierten Proben wurde direkt nach der Synthese im elektrischen Lichtbogenofen mit Pulver-Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. Hierfür wurden die Schmelzlinge unter Schutzgasatmosphäre (Ar) mit einem Metallstößel und einem Achatmörser zu feinem Pulver zerkleinert. Für die Charakterisierungen wurden unterschiedliche Pulver-Röntgendiffraktometer verwendet.

Huber G670

Das Pulver wurde zwischen zwei dünnen Mylarfolien gleichmäßig verteilt und mit einer geringen Menge an Vakuumfett fixiert. Durch das Vakuumfett werden zusätzliche breite Reflexe bei $2\theta = 17,7^\circ$ und $24,1^\circ$ beobachtet, die in der vorliegenden Arbeit mit Rauten (#) markiert sind. Die Diffraktogramme wurden mit einer Huber G670 Guinier Kamera (Ge(111)-Monochromator, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) und einem Imageplate-Detektor zwischen $2\theta = 0^\circ$ und 100° in $0,005^\circ$ -Schritten gemessen. Die Belichtungszeit lag bei 10 Minuten mit 5 Auslesezyklen des Imageplate-Detektors. Für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis wurden von jeder Probe mindestens 30 einzelne Diffraktogramme gemessen

und addiert. Bei einigen Messungen treten reduzierte Intensitäten bei ca. 59° auf, die durch das Untergrundrauschen des Imageplate-Detektors zustande kommen.

Siemens D5000

Einige Pulverproben wurden gleichmäßig auf einem flachen Probenhalter mit einer geringen Menge Vakuumfett fixiert. Das Vakuumfett führt zu einem breiten Zusatzreflex mit einem Maximum bei $2\theta = 14,2^\circ$. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem *Siemens D5000* (Bragg-Brentano-Geometrie, Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) und einem Szintillationszähler zwischen $2\theta = 5^\circ$ und 80° in $0,02^\circ$ -Schritten gemessen. Die Belichtungszeit pro Winkelinkrement lag bei 14,4 Sekunden.

Bruker D8 Advance

Da die Verbindung Sc_3MnC_4 (Kap. 3.4) feuchtigkeitsempfindlich ist, wurde das Pulver der Probe **106** unter Ar-Atmosphäre in eine Quarzglaskapillare (äußerer Durchmesser: 0,3 mm) gefüllt und luftdicht abgeschmolzen. Das Pulver wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Henning Höpfe (Universität Augsburg) auf einem *Bruker D8 Advance* Diffraktometer (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) mit einem 1D LynxEye-Detektor zwischen $2\theta = 10^\circ$ und 100° in $0,01^\circ$ -Schritten gemessen. Die Belichtungszeit pro Winkelinkrement lag bei 25 Sekunden. Der Untergrund der Kapillare wurde mit der Software QualX^[236] subtrahiert.

Alle aufgenommenen Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden mit simulierten Diffraktogrammen aus der ICSD-Datenbank^[129] verglichen. Hierfür wurden die Kristallstrukturen der Elemente berücksichtigt, die bei der Synthese verwendet wurden, sowie alle publizierten binären und ternären Verbindungen, die die Ausgangselemente miteinander bilden. Zusätzlich wurden bei der Verwendung von Ta-Ampullen bei der Synthese die Elemente Tantal, Sauerstoff und Wasserstoff in den Vergleich mit einbezogen. Die Indizierung der Hauptreflexe und der Zusatzreflexe war für den Großteil der gemessenen Diffraktogramme durch diesen Vergleich möglich.

Zur Bestimmung der Zellparameter der Hauptphase wurde eine Profilverfeinerung mit der Le Bail Methode der Pulverdiffraktogramme mit dem Programm Jana2006^[237] durchgeführt. Hierfür wurden 8 Untergrundterme, ein shift-Term und die Zellparameter basierend auf den publizierten Daten aus Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten verfeinert. Zusätzlich wurde die Profilanpassung der Reflexe durch eine Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben. Ein Beispiel einer solchen Profilverfeinerung ist in Abbildung 4-5 für die Sc_3MnC_4 -Probe **106** mit der Hauptphase Sc_3MnC_4 sowie den beiden Fremdphasen Sc ^[206] und $\alpha\text{-Mn}$ ^[207] gezeigt. Die Reflexpositionen der drei Phasen sind als grüne senkrechte Striche dargestellt. Bei der Betrachtung der Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Intensitäten ($I_{\text{exp}} - I_{\text{cal}}$, blaue Linie) zeigt sich eine gute Übereinstimmung und lediglich die Reflexintensitäten I_{cal} sind zu klein.

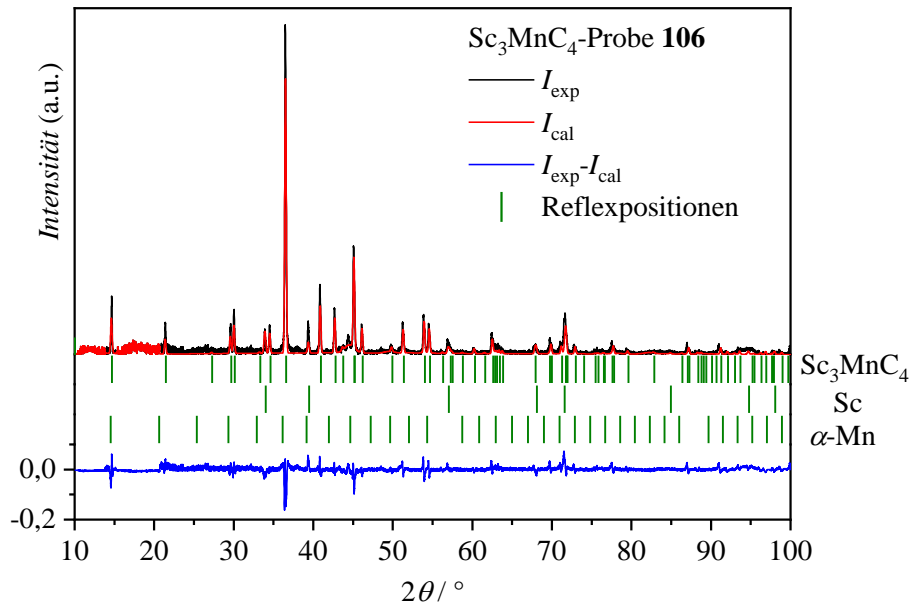


Abbildung 4-5: Pulver-Röntgendiffraktogramm der Sc_3MnC_4 -Probe **106** nach dem Abzug des Kapillaruntergrunds (schwarze Linie, I_{exp}) mit einer Profilverfeinerung mit der Le Bail Methode (rote Linie, I_{cal}) und der Differenz zwischen I_{exp} und I_{cal} als blaue Linie. Die Reflexpositionen der drei Phasen Sc_3MnC_4 , Scandium^[206] und α -Mangan^[207] sind als grüne senkrechte Linien gezeigt.

4.4 Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente

Alle in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Einkristalle sind metallisch glänzend und teilweise irregulär geformt. Die Kristallite wurden aus den zerkleinerten polykristallinen Proben, der mit Lithium interkalierte ScB_2C_2 -Kristall (Probe **24**) und die im Lithiummetallfluss hergestellten Sc_3CoC_4 -Einkristalle aus einer Tantalampulle, unter einem Lichtmikroskop ausgewählt und mit perfluoriertem Polyether auf MiTeGen-MicroLoops fixiert. Ein ScB_2C_2 -Kristall (Probe **1**) wurde in einer Lindemann-Kapillare abgeschmolzen, um den Kristall vor der Hydrolyse zu schützen. Bei den Messungen an anderen ScB_2C_2 -Kristallen konnte allerdings kein Anzeichen für die Zersetzung der Kristalle, z.B. durch die Abnahme der Bragg-Intensitäten oder durch Reflexverbreiterung, beobachtet werden. Für alle Sc_3CoC_4 -Einkristalle wurde Apiezon N Fett zur Fixierung verwendet, das nach den Messungen mit Toluol wieder entfernt werden konnte und somit die Kontaktierung für temperaturabhängige Messungen des elektrischen spezifischen Widerstands möglich war. Zusätzlich wurden MiTeGen-MicroMeshes verwendet, um ein Verrutschen der Sc_3CoC_4 -Kristalle während den Röntgenbeugungsexperimenten zu verhindern. Der feuchtigkeitsempfindliche Sc_3MnC_4 -Einkristall (Probe **105**) wurde unter inerten Bedingungen (Ar) mit perfluoriertem Polyether auf einer Quarzglaskapillare fixiert und direkt

in einem Stickstoffstrom auf 200 K abgekühlt. Alle Kristalle wurden mit Hilfe eines *Huber* Goniometerkopfs in ein dreiachsiges *Bruker* D8 Goniometer mit fixiertem χ -Winkel eingesetzt und bei Raumtemperatur ($\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_{1,95}\text{C}_{2,05}$ -Probe **24** bei 100 K; Sc_3MnC_4 -Probe **105** bei 200 K) charakterisiert.

Die Einkristall-Röntgenbeugungsstudien aller Kristalle wurden mit einer *Incoatec* I μ S Microfocus Quelle (50 kV, 60 μ A; Ag- K_{α} , $\lambda = 0,56087$ Å) und einer Montel Multilayer Optik durchgeführt. Die Intensitätsdaten wurden mit einem *Bruker* APEX II CCD-Detektor, 180° ω -Scans mit $0,5^\circ$ -Schritten und einem Abstand zwischen dem Detektor und der Probe von 40 mm aufgenommen. Zur Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Zellkonstanten der verschiedenen Sc_3CoC_4 -Einkristalle für temperaturabhängige Messungen des elektrischen spezifischen Widerstands (siehe Kap. 3.2 und 4.6) wurde jeweils ein 180° ω -Scan gemessen. Die Einheitszelle wurde mit dem *Bruker* APEX 2 Softwarepaket bestimmt.

Die Integration der Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurde mit dem *Bruker* Softwarepaket SAINT (V7.68A)^[238] mit einem *narrow frame* Algorithmus und den entsprechenden orthorhombischen Einheitszellen (Raumgruppe ScB_2C_2 , $\text{Li}_{0,25}\text{B}_{1,95}\text{C}_{2,05}$: *Pbam*; Raumgruppe Sc_3CoC_4 , Sc_3MnC_4 : *Immm*) durchgeführt. Die Skalierung, das Mitteln der Daten und eine numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit der Software SADABS-2008/2.^[239] Standard IAM- (*independent atom model*) Verfeinerungen wurden für alle Datensätze mit der Software Jana2006^[237] durchgeführt. Die Verfeinerungen basieren auf F - und σ -Gewichtungen und wurden in Kombination mit einem Standardinstabilisationsfaktor von 0,01, wie er in Jana2006^[237] ($w^{-1} = \sigma^2(F) + (0,01 F)^2$) implementiert ist, verwendet. Konvergenz wurde angenommen, sobald ein Wert von $< 10^{-2}$ für die maximale Verschiebung/(Standardabweichung) erreicht wurde.

Eine Übersicht über die Datensammlung, die Datenreduktion und die finalen Verfeinerungsparameter ist für alle in der vorliegenden Arbeit diskutierten Proben in Tabelle 4-6 bis Tabelle 4-8 zu finden.

| | Probe 1 | Probe 3 | Probe 4 | Probe 5 |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Summenformel | ScB _{1,05} C _{2,95} | ScB _{1,21} C _{2,79} | ScB _{1,28} C _{2,72} | ScB _{1,53} C _{2,47} |
| <i>M</i> / (g/mol) | 91,7 | 91,5 | 91,5 | 91,2 |
| Temperatur / K | 293(2) | 293(2) | 293(2) | 293(2) |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pbam</i> | <i>Pbam</i> | <i>Pbam</i> | <i>Pbam</i> |
| <i>a</i> / Å | 5,2038(2) | 5,25270(10) | 5,2568(2) | 5,25030(10) |
| <i>b</i> / Å | 10,1166(3) | 10,1797(2) | 10,1819(4) | 10,1805(2) |
| <i>c</i> / Å | 3,4669(1) | 3,44710(10) | 3,44330(10) | 3,44670(10) |
| <i>Volumen</i> / Å ³ | 182,514(10) | 184,320(7) | 184,300(11) | 184,228(7) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | 4 |
| ρ_{cal} / cm ³ | 3,34 | 3,30 | 3,30 | 3,29 |
| μ / mm ⁻¹ | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| F(000) | 175,8 | 175 | 175 | 174 |
| Kristallgröße / mm ³ | 0,210 x | 0,082 x | 0,060 x | 0,029 x |
| | 0,133 x | 0,142 x | 0,080 x | 0,049 x |
| | 0,094 | 0,161 | 0,107 | 0,070 |
| Strahlung | AgK α | AgK α | AgK α | AgK α |
| 2θ -Bereich / ° | 6,4 < 2θ < 95,6 | 6,3 < 2θ < 73,4 | 6,3 < 2θ < 73,3 | 6,3 < 2θ < 68,4 |
| $\sin(\theta_{\text{max}})/\lambda$ / Å ⁻¹ | 1,312 | 1,065 | 1,065 | 1,002 |
| Miller-Indices | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 |
| | -26 ≤ <i>k</i> ≤ 20 | -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 | -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 | -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 |
| | -9 ≤ <i>l</i> ≤ 7 | -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7 | -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7 | -6 ≤ <i>l</i> ≤ 6 |
| Aufgenommene Reflexe | 15685 | 13325 | 8671 | 9811 |
| Unabhängige Reflexe | 1859 | 1007 | 997 | 861 |
| <i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma} / % | 3,18; 2,00 | 3,01; 1,50 | 3,90; 2,07 | 4,91; 3,06 |
| Vollständigkeit / % | 97,3 | 97,3 | 96,3 | 100 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch | numerisch | numerisch |
| <i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max} | 0,766; 0,947 | 0,820; 0,925 | 0,886; 0,959 | 0,910; 0,974 |
| <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₁ / % | 1,54; 2,44 | 1,42; 2,77 | 1,88; 2,65 | 2,15; 2,56 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}}$ / (e Å ⁻³) | +0,73/-0,54 | +0,73/-0,63 | +0,56/-0,59 | +0,54/-0,61 |

Tabelle 4-6: Kristallographische Daten und Parameter der Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien der Proben **1**, **3** – **5**.

| | Probe 6 | Probe 7 | Probe 8 | Probe 9 |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| Summenformel | ScB _{1,60} C _{2,40} | ScB _{1,80} C _{2,20} | ScB _{1,99} C _{2,01} | ScB _{1,98} ¹³ C _{2,02} |
| <i>M</i> / (g/mol) | 91,1 | 90,8 | 90,6 | 90,6 |
| Temperatur / K | 293(2) | 293(2) | 293(2) | 293(2) |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pbam</i> | <i>Pbam</i> | <i>Pbam</i> | <i>Pbam</i> |
| <i>a</i> / Å | 5,2472(9) | 5,2797(10) | 5,26020(10) | 5,2531(2) |
| <i>b</i> / Å | 10,1750(16) | 10,2110(18) | 10,1923(2) | 10,1821(3) |
| <i>c</i> / Å | 3,4512(6) | 3,4423(6) | 3,44650(10) | 3,4477(1) |
| <i>Volumen</i> / Å ³ | 184,26(5) | 185,58(6) | 184,779(7) | 184,41(1) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 4 | 4 |
| ρ_{cal} / cm ³ | 3,28 | 3,25 | 3,26 | 3,26 |
| μ / mm ⁻¹ | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| F(000) | 174 | 173 | 172 | 172,1 |
| Kristallgröße / mm ³ | 0,039 x | 0,026 x | 0,031 x | 0,152 x |
| | 0,052 x | 0,045 x | 0,081 x | 0,101 x |
| | 0,061 | 0,061 | 0,104 | 0,058 |
| Strahlung | AgK α | AgK α | AgK α | AgK α |
| 2θ -Bereich / ° | 6,3 < 2θ < 46,4 | 6,3 < 2θ < 65,0 | 6,3 < 2θ < 73,2 | 6,3 < 2θ < 105 |
| $\sin(\theta_{\text{max}})/\lambda$ / Å ⁻¹ | 0,702 | 0,958 | 1,063 | 1,416 |
| Miller-Indices | -7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 9 | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 |
| | -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 | -19 ≤ <i>k</i> ≤ 14 | -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 | -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 |
| | -4 ≤ <i>l</i> ≤ 4 | -5 ≤ <i>l</i> ≤ 6 | -6 ≤ <i>l</i> ≤ 7 | -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9 |
| Aufgenommene Reflexe | 4956 | 3548 | 11636 | 48562 |
| Unabhängige Reflexe | 286 | 751 | 1012 | 2357 |
| <i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma} / % | 5,90; 2,47 | 5,86; 4,80 | 3,95; 2,35 | 3,93; 1,16 |
| Vollständigkeit / % | 92,26 | 99,08 | 98,06 | 100 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch | numerisch | numerisch |
| <i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max} | 0,672; 0,745 | 0,828; 1,000 | 0,881; 0,967 | 0,857; 0,934 |
| <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₁ / % | 2,01; 2,28 | 2,82; 2,84 | 1,92; 2,45 | 1,02; 1,31 |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}}$ / (e Å ⁻³) | +0,40/-0,29 | +0,99/-1,01 | +0,82/-0,80 | +0,41/-0,48 |

Tabelle 4-7: Kristallographische Daten und Parameter der Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien der Proben **6 – 9**.

| | Probe 10 | Probe 24 | Probe 105 |
|---|---|---|---|
| Summenformel | ScB _{2,13} ¹³ C _{1,87} | Li _{0,25} ScB _{1,95} C _{2,05} | Sc ₃ MnC ₄ |
| <i>M</i> / (g/mol) | 90,4 | 92,4 | 237,86 |
| Temperatur / K | 293(2) | 100(2) | 200(2) |
| Kristallsystem | orthorhombisch | orthorhombisch | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>Pbam</i> | <i>Pbam</i> | <i>Immm</i> |
| <i>a</i> / Å | 5,23436(11) | 5,2781(3) | 3,39969(8) |
| <i>b</i> / Å | 10,1629(2) | 10,2153(6) | 4,41438(12) |
| <i>c</i> / Å | 3,45692(7) | 3,4594(2) | 12,0578(3) |
| Volumen / Å ³ | 183,895(7) | 186,522(19) | 180,96(1) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 2 |
| ρ_{cal} / cm ³ | 3,27 | 3,29 | 4,37 |
| μ / mm ⁻¹ | 1,8 | 1,7 | 4,4 |
| F(000) | 171 | 175 | 224 |
| Kristallgröße / mm ³ | 0,122 x 0,113 x 0,049 | 0,153 x 0,108 x 0,066 | 0,030 x 0,036 x 0,052 |
| Strahlung | AgK α | AgK α | AgK α |
| 2 θ -Bereich / ° | 6,3 < 2 θ < 73,4 | 6,3 < 2 θ < 55,5 | 5,3 < 2 θ < 64,0 |
| sin(θ_{max})/ λ / Å ⁻¹ | 1,065 | 0,828 | 0,945 |
| Miller-Indices | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7 | -8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -5 ≤ <i>l</i> ≤ 5 | -6 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 22 |
| Aufgenommene Reflexe | 13527 | 4720 | 2294 |
| Unabhängige Reflexe | 1019 | 492 | 388 |
| <i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma} / % | 3,30; 1,44 | 3,08; 1,73 | 3,08; 2,54 |
| Vollständigkeit / % | 98,5 | 96,9 | 95,57 |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch | numerisch |
| <i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max} | 0,861; 0,940 | 0,858; 0,950 | 0,862; 0,916 |
| <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₁ / % | 1,45; 2,12 | 1,26; 1,67 | 1,82; 3,47 (<i>wR</i> ₂) |
| $\Delta\rho_{\text{min/max}}$ / (e Å ⁻³) | +0,50/-0,43 | +0,45/-0,38 | +0,58/-0,52 |

Tabelle 4-8: Kristallographische Daten und Parameter der Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien der Proben **10**, **24** und **105**.

Multipolverfeinerung der Probe 9 (ScB₂¹³C₂)

Neben der IAM-Verfeinerung wurde zusätzlich noch eine Multipolverfeinerung an dem Einkristall-Röntgenbeugungsdatensatz der Probe 9 (ScB₂¹³C₂) durchgeführt (Kap. 2.2.2). Da es sich bei allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Einkristallen der Zusammensetzung ScB₂C₂ um fehlgeordnete Strukturmodelle handelt, wurde diese Verfeinerung lediglich mit dem Datensatz der Probe 9 durchgeführt. Um die experimentelle Elektronendichteverteilung der Majoritätsphase (coloring **I**) zu erhalten, wurde ein *Invariom*-Modell^[122] für die beiden Kolorierungen **I** und **II** aufgestellt. Hierfür wurden die experimentellen Zellparameter der Probe 9 für periodische DFT-Rechnungen verwendet. Mit Hilfe des VASP-Codes wurden die atomaren Positionen optimiert und statische Strukturfaktoren mit WIEN2k^[240] berechnet (für Details siehe Kap. 4.10).

Anschließend wurde ein Multipolmodell aufgestellt, um die theoretische Elektronendichteverteilung, $\rho_{\text{theo}}(\mathbf{r})$, zu beschreiben. Nach der Methode von Stewart,^[241] lässt sich die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ in einem Kristall als eine Summe von asphärischen Pseudoratomen an der nuklearen Position $\{\mathbf{R}_j\}$ beschreiben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (9)$$

Die Elektronendichte des Pseudoatoms ρ_{at} kann, basierend auf dem Hansen-Coppens-Formalismus,^[242] in Multipoltermen ausgedrückt werden:

$$\rho_{\text{at}}(\mathbf{r}) = P_c \rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_{\text{valence}}(\kappa \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa'^3 R_l(\kappa' \mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \Phi) \quad (10)$$

wobei $\rho_{\text{at}}(\mathbf{r})$ die Elektronendichte des Pseudoatoms, P_c der Besetzungsparameter der Rumpfelektronen, $\rho_{\text{core}}(\mathbf{r})$ die Rumpfelektronendichte, P_v der Besetzungsparameter der Valenzschale, κ der radiale Ausdehnungs-Kontraktionsparameter der sphärischen Valenzdichte, $\rho_{\text{valence}}(\kappa \mathbf{r})$ die sphärische Valenzdichte, κ' der Ausdehnungs-Kontraktionsparameter der Deformationsdichte, $R_l(\kappa' \mathbf{r})$ die normalisierte und knotenfreie Radialdichtefunktion, P_{lm} der Besetzungsparameter der entsprechenden Multipole und $d_{lm}(\theta, \Phi)$ die entsprechenden dichtenormalisierten reellen Kugelflächenfunktionen sind.

In der Verfeinerung wurde die Multipolausdehnung auf Hexadecapollevel ($l_{\text{max}} = 4$) für alle Atome abgeschnitten. Die Kern- und sphärischen Valenzdichten wurden konstruiert, indem jeweils Wellenfunktionen als relativistische Valenzdichten angepasst wurden. Dies wurde mit atomaren relativistischen STO-Wellenfunktionen auf dem BP86/ZORA/QZ4P-Level, die in Jana2006^[237] implementiert sind, erreicht. Single- ξ Funktionen wurden aus der Datenbank von Volkov und Macchi entnommen, die in der Software XD2006 implementiert ist.^[243]

Das lokale Koordinatensystem wurde mit den beiden Vektoren \vec{v}_1 und \vec{v}_2 sowie einem dritten Vektor \vec{v}_3 , der senkrecht auf der von \vec{v}_1 und \vec{v}_2 aufgespannten Ebene steht, definiert. Schließlich ergibt sich ein orthonormales Triplet (e_{ax1} , e_{ax2} , e_{ax3} ; rechtsdrehend, falls nicht anders angegeben) mit $e_{ax1} = \frac{\vec{v}_1}{|\vec{v}_1|}$, $e_{ax2} = \frac{\vec{v}_3 \times \vec{v}_1}{|\vec{v}_3 \times \vec{v}_1|}$ und $e_{ax3} = \frac{\vec{v}_3}{|\vec{v}_3|}$. Die Definition der Richtungen von \vec{v}_1 und \vec{v}_2 lautet: Sc $\{\vec{v}_{1,x} : \text{Sc} \rightarrow \text{Sc}_{x+1}; \vec{v}_{2,y} : \text{Sc} \rightarrow \text{Sc}_{y+1}\}$, B1 $\{\vec{v}_{1,x} : \text{B1} \rightarrow \text{C2}; \vec{v}_{2,y} : \text{B1} \rightarrow \text{B1}_{x+1}\}$, B2 $\{\vec{v}_{1,x} : \text{B2} \rightarrow \text{C1}; \vec{v}_{2,y} : \text{B2} \rightarrow \text{C2}\}$, C1 $\{\vec{v}_{1,x} : \text{C1} \rightarrow \text{B2}; \vec{v}_{2,y} : \text{C1} \rightarrow \text{C1}_{x+1}\}$, C2 $\{\vec{v}_{1,x} : \text{C2} \rightarrow \text{B2}; \vec{v}_{2,y} : \text{C2} \rightarrow \text{B1}\}$ und ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Die Atomsymbole mit den Indizes $x+1$ und $y+1$ geben die Translation der Atome in die benachbarte Einheitszelle mit den Zellvektoren a bzw. b an. Für alle Atome ist die z -Achse senkrecht zur ab -Ebene orientiert. Diese Wahl des lokalen Koordinatensystems erlaubt eine Reduzierung der Anzahl der unabhängig besetzten Multipolparameter.

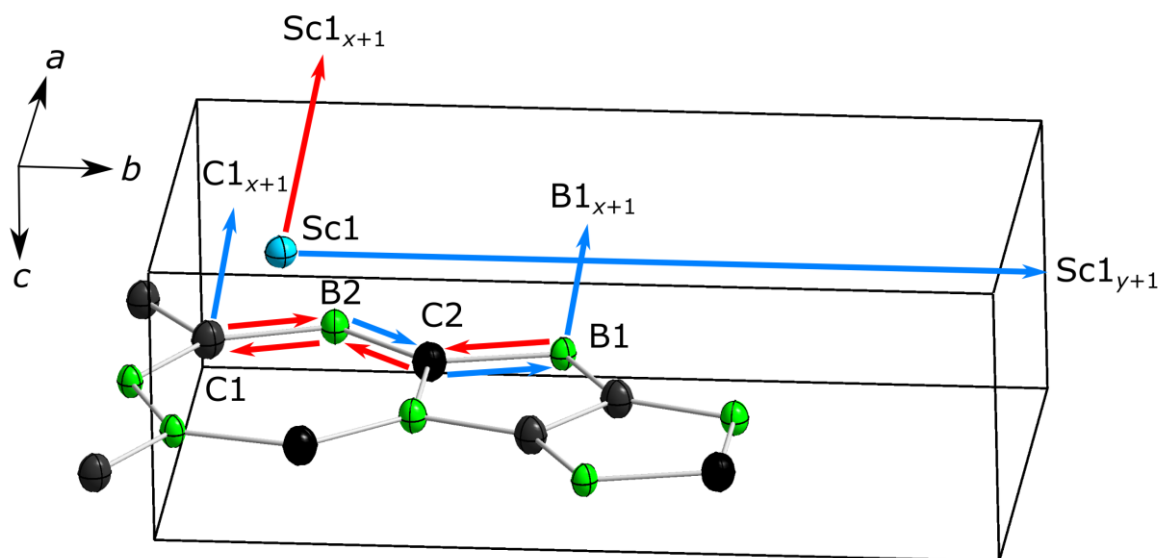


Abbildung 4-6: Darstellung des lokalen Koordinatensystems für die Multipolverfeinerung der $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Probe **9**. Die x -Achse ist in rot und die y -Achse in blau dargestellt. Alle z -Achsen liegen parallel zur Einheitszellenachse c und wurden in dieser Abbildung vernachlässigt.

Es wurden individuelle radiale Skalierungsparameter (κ) für jedes kristallographisch unabhängige Atom in der asymmetrischen Einheitszelle (insgesamt 5) verwendet, um die sphärischen atomaren Dichtebeiträge anzupassen. Zusätzlich wurden radiale Skalierungsparameter (κ') für die Deformationsdichte zugeordnet, auch hier für jedes unabhängige Atom ein κ' -Parameter. Die Gesamtladung der asymmetrischen Einheitszelle wurde für die Verfeinerung auf Null fixiert.

Bei der hier betrachteten Auflösung ($\sin(\theta)/\lambda = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$) beginnen Kerndeformationseffekte einen signifikanten Einfluss zu haben und können vor allem bei statischen Strukturfaktoren nicht länger vernachlässigt werden. Die Verfeinerung eines entsprechenden Hansen-Coppens- (HC-) Modells ist instabil.

Dieses Problem kann gelöst werden, indem die statischen Strukturfaktoren mit einem erweiterten HC-Modell verfeinert werden.^[94] Da in diesem Fall die Valenz- und nicht die Kerndeformationsdichte von Interesse ist, wurde in dieser Studie die Verfeinerung der U_{iso} -Skalierungsfaktoren verwendet,^[94,244] um ein stabiles Multipolmodell und Restelektronendichtekarten ohne zusätzliche Besonderheiten zu erhalten. Die atomaren Koordinaten und die atomaren Auslenkungsparameter wurden zusammen mit den Multipolparametern bei der Verfeinerung des Multipolmodells optimiert.

Die *Invariom*-Atome und deren P_v -, κ -, κ' - und P_{lm} -Werte wurden anschließend in die experimentelle IAM-Verfeinerung der $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Probe **9** eingesetzt. Im finalen Schritt der Verfeinerung wurden alle Besetzungsfaktoren der Bor- und Kohlenstoffatome auf die Werte der *Invariom*-Verfeinerung fixiert. Um die Stabilität der anschließenden Multipol-Verfeinerung zu gewährleisten, wurden auch alle P_v - und κ' -Werte festgehalten und nur κ und P_{lm} der Majoritätsphase (coloring **I**) verfeinert. Die finalen Verfeinerungsparameter sind $R_1 = 0,0102$, $wR_1 = 0,0131$ und $\Delta\rho = +0,41/-0,48 \text{ e/\AA}^3$ für alle 2120 Reflexe mit $\sin(\theta)/\lambda < 1,413 \text{ \AA}^{-1}$ und 110 Parameter ($N_{\text{ref}}/N_{\text{var}} = 19,27$). Die resultierenden Kappa- und Multipol-Populationsparameter der experimentellen Ladungsdichtestudie sowie die Parameter des *Invariom*-Modells mit den berechneten Strukturfaktoren von coloring **I** und **II** sind im Anhang zu finden (Tabelle A-2 und Tabelle A-3).

Die topologische Analyse der $\rho(\mathbf{r})$ -Verteilung wurde mit Jana2006^[237] durchgeführt. Um die Eigenschaften der Majoritätsphase (coloring **I**) zu untersuchen, wurde die Dichteverteilung der Minoritätsphase (coloring **II**) künstlich entfernt, indem alle Besetzungsfaktoren der Majoritätsphase auf eins und die der Minoritätsphase gleichzeitig auf null gesetzt wurden. Für die graphische Darstellung wurden die entsprechenden Daten der $\rho(\mathbf{r})$ -Verteilung mit XDGRAPH^[243] und CRITIC2^[245,246] veranschaulicht.

4.5 Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien

Um das Strukturmodell von ScB_2C_2 genauer zu untersuchen, wurden neben Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten auch Festkörper-NMR-Studien durchgeführt (Kap. 2.2.3). Neben den beiden mit ^{13}C -angereicherten $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ - (Probe **9**) und $\text{ScB}_{2,13}^{13}\text{C}_{1,87}$ -Proben (Probe **10**) wurden auch die beiden Verunreinigungsphasen ScB_2 (Probe **12**) und ScB_2C (Probe **13**), die bei der Synthese von ScB_2C_2 im elektrischen Lichtbogenofen entstehen, charakterisiert. Zusätzlich wurde die mit Lithium interkalierte ScB_2C_2 -Probe **24** gemessen (Kap. 2.3.2), um die Interkalation von Lithium in die pentagonal-prismatischen Lücken des ScB_2C_2 -Wirtsgitters zu untersuchen. Neben den ^{45}Sc -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^7Li -MAS-(*magic-angle spinning*) NMR-Spektren wurden auch ^{11}B -MQMAS- (*multiple-quantum magic-angle spinning*) und ^7Li - $\{^{45}\text{Sc}\}$ -REAPDOR- (*rotational-echo adiabatic-passage double-resonance*) Spektren aufgenommen.

Alle in der vorliegenden Arbeit diskutierten Festkörper-NMR-Studien wurden von Prof. Dr. Leo van Wüllen und Herrn M. Ed. Jan Gerrit Schiffmann (beide Universität Augsburg) durchgeführt und ausgewertet. Die Pulverproben wurden im Volumenverhältnis von 1:1 mit getrocknetem und kalziniertem SiO_2 unter inerten Bedingungen (Ar) verdünnt und in *Bruker* 1,3 mm bzw. 4,0 mm Probenbehälter aus SiO_2 gefüllt. Die Messungen erfolgten mit einem *Bruker* Avance III 300 Spektrometer. Die Referenzsubstanzen (jeweils 1 molar und auf 0 ppm gesetzt) waren Adamantan als sekundärer Standard mit Bezug auf Tetramethylsilan (^{13}C), Borsäure (^{11}B), Scandiumnitrat (^{45}Sc) und Lithiumhydroxid (^7Li).

Die ^{45}Sc -MAS-NMR-Spektren wurden bei 7 T und Rotationsfrequenzen von 35 oder 45 kHz gemessen. In einem typischen Experiment wurden mit einer Pulslänge von 0,6 μs und einer Relaxationszeit von 0,5 s zwischen 8000 und 40000 Scans aufgenommen.

Die ^{13}C -MAS-Spektren wurden mit einer Rotationsfrequenz von 12 kHz, 1024 Scans und einer Wiederholungszeit von 20s gemessen.

Die Messung der ^{11}B -MAS-Spektren wurden mit einer Wiederholungszeit von 60s, 128 Scans und einem Anregungspulse von 1 μs bei 7 T durchgeführt. Eine drei-Puls-Sequenz mit einem **z**-Filter wurde für die ^{11}B -MQMAS-Experimente verwendet. Die Pulslänge des 3Q-Anregungspuls war 4,2 μs , 1,4 μs für den 3Q-Umwandlungspuls und 8 μs für den ausgewählten Puls. Eine 20 μs **z**-Filter Verzögerung mit einer ursprünglichen t_1 -Zeit von 5 μs wurde verwendet. 72 Scans wurden mit einer Verzögerung von 8 s für jeden Datenpunkt aufgenommen. Die Daten wurden mit der States-Methode aufgenommen und mit dem Softwarepaket TopSpin 3.1 analysiert.

Das ^7Li -MAS-NMR-Spektrum wurde bei einer Rotationsfrequenz von 35 kHz gemessen und das ^7Li - $\{^{45}\text{Sc}\}$ -REAPDOR-Experiment wurde bei 11,4 T und einer Rotationsfrequenz von 30 kHz durchgeführt. Die Repetitionszeit war 250 s und der 90° -Pulse war 4,5 μs für ^7Li .

4.6 Bestimmung des elektrischen spezifischen Widerstands

Für die temperaturabhängige Messung des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$, wurden die polykristallinen Proben, die im elektrischen Lichtbogenofen synthetisiert wurden (siehe Kap. 4.1), mit einer Fadensäge in rechteckige Stücke mit ca. (3-5) x 0,5 x 0,5 mm³ geschnitten. Da vor allem die Sc_3CoC_4 -Proben sehr fragil waren, wurden teilweise Bruchstücke aus den polykristallinen Proben verwendet. Die einkristallinen Sc_3CoC_4 -Proben mussten lediglich von den polykristallinen Schmelzlingen mit einem Skalpell entfernt (Whiskers) oder unter einem Lichtmikroskop ausgewählt werden (Kristalle aus der Lithiumschmelze). Vor den $\rho(T)$ -Messungen wurde die Orientierung der Einheitszelle der Sc_3CoC_4 -Einkristalle bestimmt. Hierfür wurden die Einkristalle mit Apiezon N Fett auf einem MiTeGen-MicroMesh fixiert und ein Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment durchgeführt. Nach einer 180° ω -Messung mit einer Schrittweite von $0,5^\circ$ wurde der Kristall abgezeichnet und nach der Bestimmung

der Einheitszelle konnte die Orientierung der Einheitszelle auf dem Kristallhabitus angezeigt werden. Der Kristall wurde vom MicroMesh entfernt und das restliche Apiezon N Fett wurde vollständig durch Toluol gelöst, ohne den Kristall dabei zu zerstören. Die NbSe₃-Einkristalle wurden mit einer Pinzette von der Probenoberfläche entfernt.

Für die 4-Punkt $\rho(T)$ -Messungen wurden vier Platindrähte (Durchmesser: 50 μm) mit Silberleitlack auf die Oberfläche der Proben angebracht. Für die Kontaktierung der Einkristalle wurden die Platindrähte (Durchmesser: 25 μm) für kurze Zeit weichgeglüht, um so biegsam zu werden und die Verarbeitung zu erleichtern. Die vier Drähte wurden auf einem Saphirchip (Durchmesser: 6 mm) mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz aufgeklebt (Abbildung 4-7a: Saphirchip als graue Scheibe und Epoxidharz im unteren Teil der Abbildung), mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz (1:1) mit Silberpartikeln (EPO-TEK H20-E) auf den Proben befestigt und für ca. 1,5 h bei 120°C ausgehärtet.

Die Enden der Platindrähte wurden auf einem *Quantum Design* DC-Widerstandspuck kontaktiert. Mit Hilfe des Saphirchips war es möglich die Proben auf einem anderen Widerstandspuck (z.B. AC-Widerstandspuck von *Quantum Design*) zu messen oder die Probenorientierung auf dem Widerstandspuck zu verändern, ohne die empfindliche Kontaktierung der Proben zu berühren (Abbildung 4-7b). Die einkristallinen Proben befanden sich ohne zusätzliche Fixierung auf dem Saphirchip (Abbildung 4-7a) oder wurden mit Apiezon N Fett bzw. Stycast Epoxidharz auf den Saphirchip fixiert (siehe Kap. 3.2). Durch das Ablösen der Platindrähte an dem Widerstandspuck konnte der Saphirchip entfernt und das Apiezon N Fett mit Toluol wieder entfernt werden.

Zusätzlich wurden für die Untersuchung des Widerstandsverhaltens von Sc₃CoC₄ (Probe **47**) unter nicht-hydrostatischen Bedingungen (siehe Kap. 3.2) die beiden äußeren Widerstandskontakte mit Zweikomponenten-Epoxidharz mit Silberpartikeln auf dem Saphirchip fixiert (Abbildung 4-7c), während die inneren Kontakte nicht auf dem Saphirchip fixiert waren. Die Kontaktierung der polykristallinen Sc₃MnC₄-Probe **106** wurde, aufgrund der Empfindlichkeit der Phase gegenüber Feuchtigkeit, unter inerten Bedingungen (Ar) durchgeführt. Der Transport und der Einbau der kontaktierten Sc₃MnC₄-Probe erfolgte in einem luftdichten Transportstab.

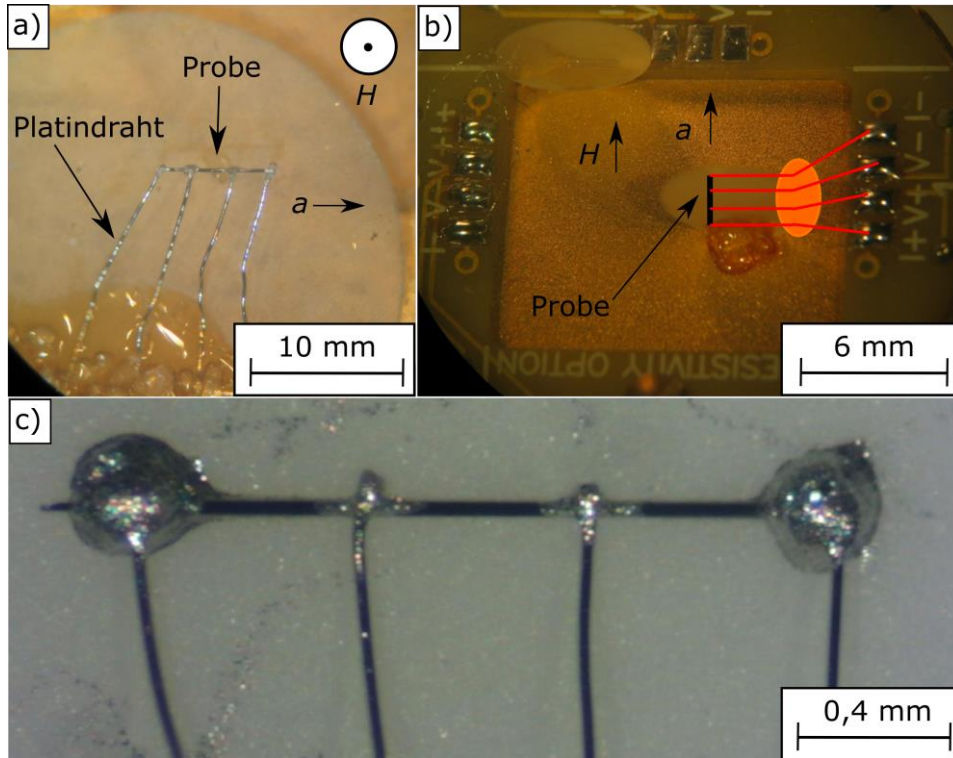


Abbildung 4-7: (a) 4-Punkt Kontaktierung eines nicht-fixierten Sc_3CoC_4 -Whiskers. Die Platindrähte sind am unteren Ende der Abbildung mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz auf einem Saphirchip befestigt. Die Orientierung der kristallographischen a -Achse und des externen Magnetfelds H sind eingezeichnet. (b) Ausrichtung eines Sc_3CoC_4 -Whiskers durch Befestigung des Saphirchips mit Apiezon N Fett auf einem Widerstandspuck, sodass die a -Achse parallel zu H ist. Die Kontaktierung der Sc_3CoC_4 -Probe (schwarz) mit den Platindrähten (rot) und dem Epoxidharz (orange) sind schematisch hervorgehoben. (c) Vergrößerte Aufnahme einer 4-Punkt Kontaktierung eines Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe 47), der an den beiden äußeren Kontakten auf einem Saphirchip fixiert ist.

Für die $\rho(T)$ -Messungen wurde ein *Quantum Design* PPMS (*physical property measurement system*) und eine Kombination einer LR700 Widerstandsbrücke mit einem *Quantum Design* MPMS-7 (*magnetic property measurement system*) verwendet. $\rho(T)$ kann in beiden Systemen zwischen 1,8 K und 400 K gemessen werden und es lassen sich äußere Magnetfelder bis zu ± 9 T (PPMS) bzw. ± 7 T (MPMS) anlegen. Während mit dem Widerstandspuck für das PPMS $\rho(T)$ von drei Proben gleichzeitig gemessen werden konnte, war dies mit dem Widerstandspuck für die LR700 Widerstandsbrücke nur für eine Probe möglich. Bei dieser $\rho(T)$ -Messung (LR 700) wurde eine konstante Spannung an die Probe angelegt und die Stromstärke gemessen. Im Gegensatz dazu wurde bei der $\rho(T)$ -Messung im PPMS eine konstante Stromstärke vorgegeben und die an den inneren Kontakten abfallende Spannung gemessen. Die Sc_3CoC_4 - und NbSe_3 -Einkristalle wurden bevorzugt mit der LR700 Widerstandsbrücke bei kleinen Spannungen ($1 \mu\text{V} - 20 \mu\text{V}$) charakterisiert, während die polykristallinen Proben (ScB_2C_2 , LuB_2C_2 , Sc_3MnC_4) im PPMS bei 1 mA bis 5 mA gemessen wurden. Der so aufgenommene temperaturabhängige elektrische Widerstand, $R(T)$, wurde für die 4-Punkt Messungen mit der Probenfläche A (in mm^2) und

dem Abstand l (in mm) zwischen den Spannungskontakten in den temperaturabhängigen elektrischen spezifischen Widerstand $\rho(T)$ umgerechnet:

$$\rho(T) = \frac{A}{l} R(T). \quad (11)$$

Da bei den 2-Punkt $R(T)$ -Messungen, die in Kombination mit Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten durchgeführt wurden (siehe Kap. 3.2.2), zusätzlich auch alle Kontaktwiderstände mitgemessen werden, wurden hier lediglich die gemessenen $R(T)$ -Werte angegeben.

Zusätzlich zu den $\rho(T)$ -Messungen eines Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe **43**) und eines NbSe_3 -Einkristalls (Probe **44**; siehe Kap. 3.2) wurden in Kooperation mit Jens Länglacher^[153] Strom-Spannungs-Messungen an beiden Proben bei konstanten Temperaturen im PPMS durchgeführt. Dabei wurde die Stromstärke I zwischen 0 und max. 12 mA variiert und die an der Probe abfallende Spannung V gemessen. Die erste Ableitung der Spannung nach der Stromstärke ergibt den differentiellen Widerstand dU/dI . Für die $\rho(T)$ -Messung eines Sc_3CoC_4 -Whiskers (Probe **46**) ohne Fixierung, in Apiezon N Fett und in Stycast Epoxidharz sowie zur Bestimmung des oberen kritischen Magnetfelds senkrecht und parallel zur kristallographischen a -Achse, wurde der Whisker ebenfalls im PPMS gemessen (siehe Kap. 3.2 und 3.2.1). Für das Anlegen des äußeren Magnetfelds H senkrecht zur a -Achse wurde der Whisker wie in Abbildung 4-7a dargestellt ausgerichtet. Im parallelen Fall ($H \parallel a$) wurde der Saphirchip aufgestellt und mit Apiezon N Fett auf der Oberfläche des Widerstandspucks fixiert (Abbildung 4-7b). Es wurden Magnetfelder bis zu 6 T angelegt, um den supraleitenden Übergang in Sc_3CoC_4 vollständig zu unterdrücken (für $T \geq 1,8$ K).

Zusätzlich wurde der elektrische spezifische Widerstand an polykristallinen Stücken einer ScB_2C_2 -Probe (Probe **6**) und der $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Verbindungen mit $T' = \text{Fe, Ni, Ru, Rh, Os}$ (Probe **99** – Probe **103**) zwischen 2,5 K und 71 mK in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischungskryostaten gemessen. Die $\rho(T)$ -Daten zwischen 1,8 K und 2,5 K der Tieftemperaturmessung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten der $\rho(T)$ -Messungen zwischen 1,8 K und 300 K im PPMS an den gleichen Probenstücken.

4.7 Magnetisierungsmessungen

Für die magnetischen Charakterisierungen wurden die im elektrischen Lichtbogenofen synthetisierten und ausgeheilten polykristallinen Proben unter inerten Bedingungen (Ar) mit einer Feinwaage gewogen und zwischen zwei Strohhalmen ohne zusätzlichen Kleber fixiert. Die mit Lithium interkalierten RB_2C_2 -Proben mit $R = \text{Sc, Y, Lu, Dy}$ lagen in Pulverform vor. Nach dem Abwiegen wurden die Pulver in einen Probenstab aus Polychlortrifluorethylen gefüllt. Die Magnetisierung des Probenstabs ohne Inhalt wurde

vor den Probenmessungen temperaturabhängig und magnetfeldabhängig gemessen, um den entsprechenden Untergrund des Probenstabs zu erhalten. Dieser Untergrund wurde von der Probenmessung abgezogen, um ausschließlich die magnetischen Eigenschaften der Probe zu erhalten. Die Untergrundmessung der leeren Strohhalmes war nicht nötig, da hierbei kein messbares magnetisches Signal beobachtet werden konnte.

Die Probenstäbe bzw. die Strohhalmes wurden mit einem speziellen Transportstab luftdicht zum Messsystem transportiert und unter einem Heliumgasstrom eingebaut. Für die Magnetisierungsmessungen wurde ein *Quantum Design MPMS-7 (magnetic property measurement system)* verwendet. Mit diesem SQUID-(*superconducting quantum interference device*) Magnetometer lässt sich die Magnetisierung zwischen 1,8 K und 400 K bei äußeren Magnetfeldern bis zu ± 7 T messen.

Für die Messung der supraleitenden Eigenschaften einer Probe, wurde vor dem Einbau der Probe der supraleitende Magnet gequenchet, um in den Spulen eingeschlossene Flussschläuche zu entfernen. Anschließend wurde mit der Software TinyBee^[60] ein Gegenfeld $B = \mu_0 H_1$ (B : magnetische Flussdichte, μ_0 : magnetische Feldkonstante, H : Magnetfeldstärke) zum Erdmagnetfeld angelegt und ein Magnetfeld $\mu_0 H_2$ von 0,5 mT kalibriert. Die Probe wurde bei 300 K in das SQUID-Magnetometer eingebaut und auf 2 K in $\mu_0 H_1$ abgekühlt. Nach dem Anlegen von $\mu_0 H_2$ wurde die Magnetisierung unter ZFC- (*zero field cooled*) Bedingungen mit ansteigender Temperatur gemessen. Die FC- (*field cooled*) Messung erfolgte durch erneutes Abkühlen der Probe im gleichen Magnetfeld. Zur Bestimmung des supraleitenden Anteils wurde die Magnetisierung M in die Volumenssuszeptibilität χ_V wie folgt umgerechnet:^[139]

$$\chi_V = \frac{M \rho}{\mu_0 H m} 4\pi \quad (12)$$

wobei $\mu_0 H$ das äußere Magnetfeld in G, ρ die Dichte der Probe in g/cm^3 und m die Probenmasse in g ist.^[139] Der Faktor 4π ist der Umrechnungsfaktor, um von cgs-Einheiten auf SI-Einheiten zu kommen. Somit gibt ein Wert von $\chi_V = -1$ an, dass 100% des Probenvolumens supraleitenden werden und ein idealer Diamagnet vorliegt. Zur besseren Vergleichbarkeit der supraleitenden Anteile wurden die $\chi_V(T)$ -Kurven auf den jeweiligen $\chi_V(8 \text{ K})$ -Wert normiert. Für die Bestimmung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c^{onset} wurde der normalleitende Temperaturbereich mit einer linearen Anpassungen angenähert (Abbildung 4-8a: rote Linie). Der erste Messpunkt, der innerhalb des experimentellen Fehlers von der linearen Anpassung abweicht, ist T_c^{onset} (hervorgehoben durch eine gestrichelte rote Linie). Aufgrund des sehr breiten supraleitenden Übergangs und des geringen Volumenanteils ist die T_c^{onset} -Bestimmung beim quasi-1D Supraleiter Sc_3CoC_4 allerdings stark fehlerbehaftet.

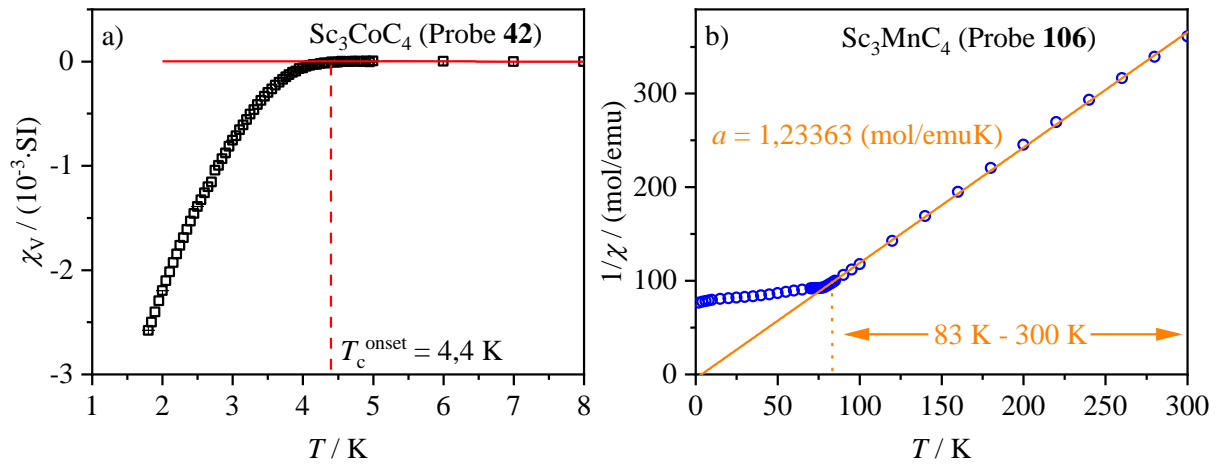


Abbildung 4-8: (a) Temperaturabhängige Volumenssuszeptibilität, $\chi_v(T)$, einer Sc_3CoC_4 -Probe (Probe 42) bei einem äußeren Magnetfeld von 0,5 mT. Zur Bestimmung der supraleitenden Übergangstemperatur, T_c^{onset} , wird der normalleitende Bereich (4,5 K – 8 K) mit einer linearen Anpassung gefittet (rote Linie). Die erste Abweichung von der linearen Anpassung innerhalb des experimentellen Fehlers definiert T_c^{onset} (4,4 K). (b) Inverse molare temperaturabhängige Suszeptibilität, $1/\chi(T)$, einer Sc_3MnC_4 -Probe (Probe 106) bei einem äußeren Magnetfeld von 1 T. Zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} (siehe Text) wird der Hochtemperaturbereich zwischen 83 K – 300 K mit einer linearen Anpassung (Steigung a) gefittet.

Zur Bestimmung des effektiven magnetischen Moments, μ_{eff} , wurde die Magnetisierung M zwischen 2 K und 300 K in einem Magnetfeld von 1 T gemessen und die molare Suszeptibilität χ berechnet:

$$\chi = \frac{M M_{\text{molar}}}{\mu_0 H m} \quad (13)$$

mit M_{molar} : molare Masse der Probe in g/mol.^[139] Ist $\chi(T)$ mit abnehmender Temperatur nahezu konstant und steigt bei tiefen Temperaturen stark an, so liegt ein Curie-Weiß-Verhalten vor. Durch eine $1/\chi$ gegen T -Auftragung wird im Hochtemperaturbereich ein linearer Abfall beobachtet, wie es am Beispiel der Sc_3MnC_4 -Probe 106 in Abbildung 4-8b gezeigt ist. Es kann eine lineare Anpassung zwischen 83 K und 300 K durchgeführt werden. Bei einer Temperatur von 78 K wird für die Sc_3MnC_4 -Probe 106 ein antiferromagnetischer Übergang beobachtet und der $\chi(T)$ -Verlauf weicht von einem Curie-Weiß-Verhalten ab. Mit der Steigung a der linearen Anpassung, wobei $1/a = C$ (Curie-Konstante) ist, lässt sich das effektive magnetische Moment wie folgt berechnen:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2 a}} \mu_B = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (14)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante in mol^{-1} , μ_B das Bohrsche Magneton in J/T, k_B die Boltzmann-Konstante in J/K, g der Landé-Faktor und J die Gesamtspin-Quantenzahl ist.^[139] Unter Berücksichtigung,

dass $g \sim 2$ ist, lässt sich somit ein $\mu_{\text{eff,theo}}$ berechnen, das mit dem μ_{eff} aus der $\chi(T)$ -Messung verglichen werden kann. Für beispielsweise zwei freie Spins ergibt sich ein $\mu_{\text{eff,theo}} = 2,83 \mu_B$ und unterscheidet sich nur gering vom μ_{eff} -Wert der Probe **106** ($2,55 \mu_B$).

Zusätzlich zu den temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen wurden auch magnetfeldabhängige Messungen bis zu ± 5 T bei einer konstanten Temperatur von 2 K durchgeführt. Die Berechnung der Magnetisierung in Einheiten von μ_B pro Formeleinheit ($\mu_B/\text{f.u.}$) wurde mit Gleichung (15) über

$$M \left[\frac{\mu_B}{\text{f.u.}} \right] = \frac{M_{\text{molar}}}{5585 \cdot m} \cdot M [\text{emu}] \quad (15)$$

durchgeführt, wobei der Faktor $1/5585$ für die Umrechnung von cgs- in SI-Einheiten verwendet wird. Die Magnetisierung M in emu wurde bei der Messung direkt bestimmt. Durch den Abzug eines linearen paramagnetischen Anteils bei hohen Magnetfeldern ($\mu_0 H \geq 1$ T) wird die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} erhalten. Mit Hilfe von M_{sat} kann eine Abschätzung des paramagnetischen Anteils in der untersuchten Probe vorgenommen werden, wobei ein Wert von $1 \mu_B/\text{f.u.}$ einem freien Spin pro Formeleinheit entspricht.

4.8 Spezifische Wärmekapazitätsstudien

Für die temperaturabhängige Messung der spezifischen Wärmekapazität, C , wurde ein polykristallines Probenstück mit einer Feinwaage gewogen und mit einem kleinen Apiezon N Fetttropfen, dessen Masse ebenfalls bestimmt wurde, auf einem *Quantum Design* Spezifische Wärme-Messpuck fixiert. Die Probenpräparation wurde mit einem Lichtmikroskop in einer Handschuhbox (Ar-Atmosphäre) durchgeführt. Der Transport und der Einbau in das Messsystem erfolgte mit einem Transportstab unter inerten Bedingungen. Die Messung von C (genauer: der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck C_P) wurde mit einem *Quantum Design* PPMS (*physical property measurement system*) zwischen einer Temperatur von 1,8 K und 300 K durchgeführt. Dabei lassen sich zusätzlich noch äußere Magnetfelder von bis zu ± 9 T anlegen. Jeder Temperaturmesspunkt wurde drei Mal mit einer konventionellen Relaxationsmethode gemessen und anschließend gemittelt.

Allgemein ist die spezifische Wärmekapazität eines Systems definiert als die Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur einer Masseneinheit eines Systems um ein Grad zu erhöhen:

$$C_{V,P} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V,P} \quad (16)$$

mit der Wärmeänderung dQ und der Temperaturänderung dT . Die Definition von C gilt sowohl bei konstantem Volumen (C_V) als auch bei konstantem Druck (C_P).^[213]

Zur Beschreibung der experimentellen $C(T)$ -Daten der Sc_3MnC_4 -Probe **106** wurde das Einstein-Modell verwendet. Dieses besagt, dass die Gitterschwingungen eines Systems (Phononen) mit Energien in diskreten Quanten $\hbar\omega$ (\hbar : reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum) auf- bzw. abgegeben werden.^[247] Unter Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung folgt:

$$C_V = \frac{3N}{k_B T} \frac{(\hbar\omega)^2}{(\exp[\frac{\hbar\omega}{k_B T}] - 1)^2} \exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] \quad (17)$$

mit N der Atomanzahl des Festkörpers, ω der Frequenz und k_B der Boltzmann-Konstante. Für hohe Temperaturen ($T \rightarrow \infty$) ergibt sich für Gleichung (17) $3Nk_B$ und somit das Dulong-Petite-Limit.^[247] Der Temperaturbereich zwischen 200 K und 300 K lässt sich so mit mehreren Einstein-Termen beschreiben. Hierfür wurde die gleiche Aufteilung wie für die Anpassung der $C(T)$ -Daten von Sc_3CoC_4 ^[45,47,58] berücksichtigt: 2 Terme für die kristallographisch unabhängigen Scandiumatome und je 2 Terme für die vier Kohlenstoffatome mit einem gewichteten Anteil von 1:2:2:2.

Der Tieftemperaturbereich (bis 2 K) wurde mit einem Debye-Modell der Form

$$C_V = \frac{9N_A k_B}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{(\hbar\omega/k_B T)^2}{(\exp[\frac{\hbar\omega}{k_B T}] - 1)^2} \exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] \omega^2 d\omega \quad (18)$$

mit ω_D (Debye-Frequenz; Debye-Temperatur $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$) und N_A (Avogadro-Konstante) angepasst^[247] und dem Manganatom mit einem gewichteten Anteil von 1 zugeordnet.

Durch die Anpassung der experimentellen Daten mit Gleichung (17) und (18) wurde der phononische Anteil der spezifischen Wärmekapazität C^{phonon} bestimmt, der von den experimentellen Daten abgezogen wurde. Der resultierende Anteil $\Delta C(T)$ gibt den elektronischen Anteil der spezifischen Wärmekapazität an, wobei bei einer $\Delta C/T$ gegen T Auftragung Phasenübergänge deutlich besser durch einen Peak zu beobachten sind, als bei einer C/T gegen T Auftragung der Messdaten.^[45,58] Die Entropieänderung, ΔS , die durch einen Phasenübergang hervorgerufen wird, lässt sich durch das Integral unterhalb des Peaks in $\Delta C(T)$ bestimmen.

Zusätzlich wurde $C(T)$ der $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ -Verbindungen mit $T' = \text{Mn, Fe, Ni, Ru, Rh, Ir}$ in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischungskryostaten zwischen 64 mK und 2,5 K mit einer konventionellen Relaxationsmethode gemessen. Die Messungen zwischen 1,8 K und 2,5 K zeigen eine gute Übereinstimmung mit den $C(T)$ -Messungen der gleichen Probenstücke zwischen 1,8 K und 300 K im PPMS.

Die Anpassung der Tieftemperaturdaten kann durch die Beschreibung der Messdaten mit einem nuklearen Schottky-Effekt durchgeführt werden. Durch die Kreisbewegung der Leitungselektronen, die sich in unmittelbarer Nähe eines Ausgangsions befinden, erfährt das Ion ein effektives Magnetfeld

B_{eff} .^[213] Die Wechselwirkung zwischen (i) B_{eff} und dem nuklearen magnetischen Moment des Kerns sowie (ii) zwischen dem quadrupolaren Moment des Kerns und dem elektrischen Feldgradienten (V_{zz}) führt zu einer hyperfeinen Aufspaltung der Energieniveaus bei sehr tiefen Temperaturen, was als Anomalie in der spezifischen Wärmekapazität beobachtet werden kann.^[213] Der entsprechende Hamilton-Operator kann wie folgt geschrieben werden:

$$\hat{H}_{\text{hf}} = aS_z + p \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (19)$$

mit der magnetischen Hyperfeinkonstante (a), der quadrupolaren Kopplungskonstanten (p), der z -Komponente des nuklearen Spins S (S_z), wobei die z -Achse entlang des ionischen Impulsmoments $\langle \mathbf{J} \rangle$ orientiert ist.^[213] Die Definitionen der Eigenwerte von \hat{H}_{hf} sowie von a und p lauten:

$$\varepsilon_m = am + p \left[m^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (20)$$

$$a = \frac{\mu_S B_{\text{eff}}}{k_B S} \quad (21)$$

$$p = \frac{3|e|Q}{4S(2S-1)k_B} V_{zz} \quad (22)$$

mit m dem Eigenwert des Operators S_z im Intervall von $-S$ bis $+S$, μ_S dem nuklearen magnetischen Moment des Nukleus und Q dem nuklearen Quadrupolmoment. Die Parameter von μ_S , Q und S sind isotopenspezifisch und wurden für die jeweiligen Isotope (z.B. ^{45}Sc , ^{55}Mn und ^{13}C) berücksichtigt. B_{eff} und V_{zz} werden optimiert und die Anpassung der $C(T)$ -Daten erfolgt schließlich mit der Formel für den Schottky-Effekt.^[213]

$$C_S = \frac{R}{T^2} \frac{\sum_i \sum_j (\mathcal{A}_i^2 - \mathcal{A}_i \mathcal{A}_j) \exp\left[-\frac{\mathcal{A}_i + \mathcal{A}_j}{T}\right]}{\sum_i \sum_j \exp\left[-\frac{\mathcal{A}_i + \mathcal{A}_j}{T}\right]} \quad (23)$$

$$\text{mit } \mathcal{A}_i = \frac{\varepsilon_i}{k_B} \text{ und } E = \frac{\sum_i \varepsilon_i \exp\left[-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right]}{\sum_i \exp\left[-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right]}.$$

Mit Gleichung (23) wird eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Modell und den gemessenen spezifischen Wärmedaten unterhalb von 2 K beobachtet (siehe Kap. 3.4.2). Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 4-9 inklusive der Anpassung einer Sc_3CoC_4 -Probe aus der Literatur^[45,47,58] aufgelistet.

| $\text{Sc}_3\text{T}'\text{C}_4$ mit $T' =$ | B_{eff} | V_{zz} | a |
|---|------------------|-----------------|------|
| Mn (Probe 106) | 3,26 | 0,35 | 1,68 |
| Fe (Probe 99) | 0,20 | 0,50 | 0,10 |
| Co ^[45,47,58] | 0,32 | 0,33 | 0,16 |
| Ni (Probe 100) | 0,05 | 0,40 | 0,03 |
| Ru (Probe 101) | 0,39 | 0,50 | 0,20 |
| Rh (Probe 102) | 0,05 | 0,50 | 0,03 |
| Ir (Probe 104) | 0,20 | 1,15 | 0,10 |

Tabelle 4-9: Effektives Magnetfeld B_{eff} (T), elektrischer Feldgradient V_{zz} (10^{22} V/m²) und magnetische Hyperfeinkonstante a (mK) aus der Anpassung der spezifischen Wärmekapazität unterhalb von 2 K (siehe Text) für die Verbindungen $\text{Sc}_3\text{T}'\text{C}_4$ mit $T' = \text{Mn, Fe, Co,}^{[45,47,58]} \text{Ni, Ru, Rh}$ und Ir.

4.9 Analytische Messmethoden

Die Stöchiometrie der mit Lithium interkalierten ScB_2C_2 -Proben (Kap. 2.3) wurde mit zwei verschiedenen Messmethoden analysiert. Die Anteile der Elemente Li, B und Sc wurden mit einem *Varian Vista-MPX Simultaneous ICP-OES* (induktiv gekoppeltes Plasma/optische Emissionsspektroskopie) charakterisiert. Hierfür wurden die Proben in Königswasser über einen Mikrowellenaufschluss aufgelöst, mit destilliertem Wasser verdünnt und in ein induktiv erzeugtes Argon-Plasma eingebracht. Im Plasma wurden die Proben ionisiert und zur optischen Emission von elektromagnetischer Strahlung hauptsächlich im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich angeregt.^[248] Die emittierte Strahlung wurde mit einem optischen Aufbau spektral zerlegt und mit einem CCD-Detektor, der sich in radialer Anordnung zum Plasma befindet, gemessen. Da bei der ICP-Emissionsspektrometrie ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensität und der Konzentration eines Elements besteht, wurde vor dem Beginn der Analyse ein empirischer Proportionalitätsfaktor durch die Kalibrierung mit einer Leermessung und zwei Standardlösungen ermittelt. Die Standardlösungen enthielten die zu untersuchenden Elemente in einer größeren bzw. einer vergleichbaren Konzentration, wie sie auch für die zu analysierenden Proben erwartet werden.^[248]

Es ließen sich mehrere Elemente gleichzeitig messen, wobei darauf zu achten ist, dass sich die jeweiligen Wellenlängen der Elemente nicht überlagern.^[248] Die Intensität jeder Wellenlänge wurde dreimal gemessen und anschließend ein Mittelwert mit Standardabweichung angegeben. Zusätzlich wurden pro Element drei verschiedene Wellenlängen analysiert und die erhaltenen Konzentrationen wurden in mg/L angegeben. Zwischen den verschiedenen Probenmessungen empfiehlt es sich 2-3 Leermessungen mit destilliertem Wasser durchzuführen, um eventuelle Memory-Effekte bei den Probenmessungen auszuschließen. Dieser Effekt wird beispielsweise für Bor beobachtet und zeigt sich durch erhöhte Bor-konzentrationen in den anschließenden Leermessungen.^[248]

Zur Bestimmung der Kohlenstoffstöchiometrie wurde ein *Elementar Analysensysteme* Vario EL III verwendet. Über die Elementaranalyse können neben den Kohlenstoffanteilen auch die Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte einer Probe ermittelt werden. Hierfür wurden die Pulverproben in Zinkschiffchen abgewogen und in einem reinen Sauerstoffstrom verbrannt. Die sich bildenden Gase (H_2O , CO_2 , N_2 , SO_2) wurden über Trennsäulen aufgeteilt und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgewertet. Die Ergebnisse wurden in Massenprozent (m%) ausgegeben. Pro Probe wurden drei Messungen durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse gemittelt. Zwischen den Probenmessungen wurden drei Leermessungen durchgeführt, um die Ergebnisse anschließender Messungen nicht zu beeinflussen.

Zur Analyse der Dysprosiumkonzentration in den $\text{Sc}_{3-x}\text{Dy}_x\text{CoC}_4$ -Proben mit $x = 0,03$ und $0,1$ (Probe **68** und **69**) und der Verunreinigungen in den mittels SPS kompaktierten Kohlenstoffpellets (siehe Kap. 4.1.1) wurden REM-EDX- (Rasterelektronenmikroskopie/energiedispersive Röntgenspektroskopie) Messungen durchgeführt. Hierfür wurden kleine Probenstücke mit beliebiger Orientierung auf einem Kohlenstoffpad aufgeklebt und auf einem Probenträger in ein *FEI XL30 FEG ESEM* eingebaut. Nach der Fokussierung des Röntgenstrahls im Abstand von 10 mm und einer Spannung von 20 kV wurden EDX-Messungen an mindestens 2 verschiedenen Stellen der Dy-Substitutionsproben durchgeführt. Für die Analyse der SPS kompaktierten Kohlenstoffpellets wurden mindestens 6 unterschiedliche Probenstücke eines ^{12}C -Pellets und von zwei ^{13}C -Pellets (^{13}C -Pulver von *Sigma Aldrich* bzw. *Cambridge Isotopes*) bei einer Spannung von 30 kV gemessen. Zusätzlich wurden die Tiegelrückstände der beiden ^{13}C -Pellets charakterisiert, die nach STA-FTIR-Messungen in Platintiegeln beobachtet wurden. Hierbei wird bestätigt, dass in den ^{13}C -Pellets, die mit dem ^{13}C -Pulver von *Cambridge Isotopes* hergestellt wurden, erhöhte Chrom- und Siliziumanteile vorliegen, die im zweiten ^{13}C -Pellet (*Sigma Aldrich*) nicht zu finden sind.

4.10 Quantenmechanische Rechnungen

Alle in der vorliegenden Arbeit angesprochenen DFT- (Dichtefunktionaltheorie) Rechnungen wurden von Priv. Doz. Dr. Georg Eickerling, M. Sc. Andreas Fischer, M. Sc. Andreas P. Schmidt und M. Sc. Marwin Dialer (alle Universität Augsburg) durchgeführt. Die Berechnungen für $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ und $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$ wurden bereits veröffentlicht.^[125]

***Invariom*-Modell für die Multipolverfeinerung der Probe 9 ($\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$)**

Für die Aufstellung eines *Invariom*-Modells^[122] und für eine anschließende Multipol-Verfeinerung der Einkristall-Röntgenbeugungsdaten eines $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Einkristalls (Probe 9) wurden zunächst die experimentellen Atompositionen für die beiden [B/C]-Anordnungen coloring I und coloring II mit VASP v.5.3.3^[134–136] mit einem konjugierten Gradientenalgorithmus und einer finalen Konvergenz von $< 10^{-6}$ relaxiert. Es wurde das PBE-Funktional,^[249] ein 500 eV *plane wave cutoff*, die D2-Methode von Grimme^[250] und ein $3 \times 2 \times 4$ *k*-Punktgitter verwendet, wobei die Einheitszelle auf die experimentellen Parameter fixiert wurde. Basierend auf den resultierenden Strukturparametern wurden Röntgen-Strukturfaktoren bis zu einer Auflösung von $\sin(\theta)/\lambda < 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ mit WIEN2k v17.1^[240] (PBE-Funktional, *k*-Punktgitter $12 \times 12 \times 12$, voreingestellte Werte in WIEN2k^[240]) für die Sc, B und C *muffin tin* Radien berechnet: 2,5; 1,41 und 1,36 bohr. Anschließend wurden die Strukturfaktoren mit Jana2006^[237] mit Einheitsgewichtung verfeinert, um Multipolparameter für beide Kolorierungen zu erhalten (Tabelle A-3 im Anhang).

Eine vollständige Geometrierelaxation inklusive der atomaren Zellparameter beider Kolorierungen von ScB_2C_2 und von $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$ wurde mit VASP v5.3.3 mit dem gleichen Parametersatz wie für die fixierte Relaxation durchgeführt.

Die Zellkonstanten für die verschiedenen $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Stöchiometrien mit $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ und 1 (Abbildung 2-13 in Kap. 2.3.1) wurden auf die gleiche Weise nur ohne DFT-D2-Korrektur von Grimme^[250] berechnet. Die dadurch erhaltenen Werte sind im Vergleich zu den Zellparametern mit Grimme-Korrektur systematisch größer.

Elektronendichteverteilung von $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$

Basierend auf den relaxierten Geometrien wurde die Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ von $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$ mit WIEN2k v17.1^[240] (PBE-Funktional, *k*-Punktgitter $12 \times 12 \times 12$) berechnet. Die Topologie von $\rho(\mathbf{r})$ wurde mit CRITIC2^[245,246] analysiert. Um topologische Instabilitäten aufgrund von sich fast berührenden Sphären zu verhindern, mussten die *muffin tin* Radien der Sphären der Bor- und Kohlenstoffatome auf 1,30 bohr reduziert werden.

Die finalen Zellkonstanten, die fraktionellen Atomkoordinaten der atomaren Relaxation und der Geometrierelaxationen für coloring **I** und **II** sind in den Tabellen 4-10 bis 4-15 aufgelistet. Zusätzlich sind die finalen Zellparameter und fraktionellen Atomkoordinaten der Geometrierelaxation für $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$ angegeben (Tabelle 4-10 und Tabelle 4-15).

| Struktur | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
|--|----------|----------|----------|
| coloring I | 5,1565 | 10,3387 | 3,3808 |
| coloring II | 5,2572 | 10,1625 | 3,3516 |
| $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$ | 5,2559 | 10,1708 | 3,4491 |
| coloring I * | 5,2746 | 10,1894 | 3,4348 |
| $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2^*$ | 5,3055 | 10,2250 | 3,4567 |
| $\text{Li}_{0,5}\text{ScB}_2\text{C}_2^*$ | 5,3369 | 10,2822 | 3,4672 |
| $\text{Li}_{0,75}\text{ScB}_2\text{C}_2^*$ | 5,3661 | 10,3253 | 3,4798 |
| $\text{LiScB}_2\text{C}_2^*$ | 5,4001 | 10,3794 | 3,4842 |

Tabelle 4-10: Finale Zellkonstanten in Å für die Geometrierelaxationen von coloring **I**, coloring **II** und $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ mit $x = 0,25; 0,5; 0,75$ und 1. Bei der Berechnung der Zellkonstanten der Strukturen, die mit einem Stern (*) markiert sind, wurde keine Dispersionskorrektur angewendet (siehe Text).

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|------|----------|----------|----------|
| Sc | 0,13701 | 0,14852 | 0 |
| C1 | 0,39258 | 0,04463 | 1/2 |
| C2 | 0,29777 | 0,30923 | 1/2 |
| B1 | 0,35632 | 0,46425 | 1/2 |
| B2 | 0,48738 | 0,18887 | 1/2 |

Tabelle 4-11: Finale fraktionelle Atomkoordinaten für die atomare Relaxation von coloring **I**.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|------|----------|----------|----------|
| Sc | 0,13406 | 0,15077 | 0 |
| C1 | 0,38437 | 0,04198 | 1/2 |
| C2 | 0,36674 | 0,46872 | 1/2 |
| B1 | 0,29166 | 0,31887 | 1/2 |
| B2 | 0,47122 | 0,18717 | 1/2 |

Tabelle 4-12: Finale fraktionelle Atomkoordinaten für die Geometrierelaxation von coloring **I**.

| Atom | x | y | z |
|------|---------|---------|-----|
| Sc | 0,13616 | 0,15108 | 0 |
| C1 | 0,38567 | 0,04292 | 1/2 |
| C2 | 0,36595 | 0,46946 | 1/2 |
| B1 | 0,29148 | 0,31906 | 1/2 |
| B2 | 0,47419 | 0,18848 | 1/2 |

Tabelle 4-13: Finale fraktionelle Atomkoordinaten für die atomare Relaxation von coloring **II**.

| Atom | x | y | z |
|------|---------|---------|-----|
| Sc | 0,13783 | 0,1493 | 0 |
| C1 | 0,39291 | 0,04452 | 1/2 |
| C2 | 0,29762 | 0,30913 | 1/2 |
| B1 | 0,35588 | 0,46434 | 1/2 |
| B2 | 0,48801 | 0,18863 | 1/2 |

Tabelle 4-14: Finale fraktionelle Atomkoordinaten für die Geometrierelaxation von coloring **II**.

| Atom | x | y | z |
|------|---------|----------|-----|
| Sc | 0,12820 | 0,15318 | 0 |
| C1 | 0,38960 | 0,04635 | 1/2 |
| C2 | 0,20602 | -0,19160 | 1/2 |
| B1 | 0,14631 | -0,03722 | 1/2 |
| B2 | 0,48469 | 0,19003 | 1/2 |
| Li | 0,61716 | 0,07301 | 0 |

Tabelle 4-15: Finale fraktionelle Atomkoordinaten für die Geometrierelaxation von $\text{Li}_{0,25}\text{ScB}_2\text{C}_2$.

5 Zusammenfassung

Der erste Teil der vorliegenden Dissertation fokussierte sich auf die Lösung des *Coloring Problems*^[17,18] im niederdimensionalen Metallborocarbide ScB_2C_2 . Um das *Coloring Problem*, genauer gesagt die Bor- und Kohlenstoffverteilung innerhalb des zweidimensionalen (2D) Nichtmetallnetzwerks in ScB_2C_2 aufzuklären, wurden hochauflösende experimentelle Einkristall-Röntgenbeugungsstudien (Auflösung: $\sin(\Theta_{\max})/\lambda \leq 1,416 \text{ \AA}^{-1}$) an verschiedenen Probenansätzen (Probe **1** – **10**) durchgeführt und präzise Fehlordnungsmodele (u.a. mittels Ladungsdichteanalysen und Festkörper-NMR-Studien) erstellt. Für alle Datensätze wird das von Smith *et al.*^[10] beschriebene ScB_2C_2 -Strukturmotiv beobachtet, bei dem die Bor- und Kohlenstoffatome planare Schichten aus verzerrten $[\text{B}_3\text{C}_2]$ -Pentagonen sowie $[\text{B}_3\text{C}_4]$ -Heptagonen bilden, während die Scandiumatome in den heptagonalen Prismen liegen und die pentagonal-prismatischen Lücken zwischen den $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten nicht besetzt sind. Innerhalb der $[\text{B/C}]$ -Netzwerke kommt es zu einer Minimierung der Anzahl homoatomarer Bindungen (B-B, C-C), die als gemeinsame Kanten zwischen zwei Heptagonen (B-B) bzw. zwischen zwei Pentagonen (C-C) auftreten. Im idealisierten Strukturmodell von Smith *et al.*^[10] werden dabei zwei kristallographisch unterscheidbare B- und C-Atome beobachtet: B1 und B2 bzw. C1 und C2, wobei B1 und C1 jeweils eine Bindung zur gleichen Atomsorte aufweisen.

Allerdings belegt die Analyse der aktuellen, hochauflösenden Röntgenbeugungsdatensätze, dass es zu Mischbesetzungen der verschiedenen Bor- und Kohlenstoffatompositionen kommt, die zu einem breiten Phasenbereich $\text{ScB}_y\text{C}_{4-y}$ mit $y = 1,05 - 2,13$ und VEC-Werten (Gl. (1) in Kap. 2.1) zwischen 4,22 bis 4,49 führen. Während für $y = 1,05 - 1,8$ (Probe **1** – **7**) die Fehlbesetzungen ausschließlich auf den beiden Boratompositionen auftreten, kommt es zu einem Wechsel der Mischbesetzungen für $y > 1,8$ und B1 sowie C2 sind fehlbesetzt (Probe **8** – **10**). Die großen Unterschiede zwischen den Zellparametern aus der Theorie ($a = 5,268 \text{ \AA}$; $b = 10,162 \text{ \AA}$; $c = 3,495 \text{ \AA}$)^[26] und den experimentellen Daten von Smith *et al.* ($a = 5,175(5) \text{ \AA}$; $b = 10,075(7) \text{ \AA}$; $c = 3,440(5) \text{ \AA}$)^[10] können auf der Basis der Analyse der Fehlordnungsmodele (Probe **1** – **10**) durch die Fehlbesetzung der Atompositionen in den Realstrukturen erklärt werden und spiegeln im Fall der Röntgenstudie von Smith *et al.*^[10] die zu geringe Borzusammensetzung des untersuchten Einkristalls (Probe **2**: $\text{ScB}_{1,06}\text{C}_{2,94}$) wider. Für eine nahezu ideale stöchiometrische Zusammensetzung (Probe **9**: $\text{ScB}_{1,997}\text{C}_{2,003}$) zeigt sich hingegen eine gute Übereinstimmung der Zellparameter ($a = 5,2531(2) \text{ \AA}$; $b = 10,1821(3) \text{ \AA}$; $c = 3,4477(1) \text{ \AA}$) im Vergleich zu den theoretischen Daten.^[26]

Aufgrund der annähernd gleichen Mischbesetzungen der beiden Atompositionen B1 und C2 mit jeweils ca. 86% Bor bzw. Kohlenstoff der Probe **9** kann die Zusammensetzung des Einkristalls als eine Kombination aus einer Majoritätsphase (coloring **I**: B- und C-Verteilung wie von Smith *et al.*^[10] beschrieben) und einer Minoritätsphase (coloring **II**: Ausbildung von zick-zack C-Ketten und U-förmigen B-Ketten)

angesehen werden. Durch die Aufstellung eines Multipolmodells mit *Invariom*-Atomen^[122] (für Details siehe Kap. 2.2.2 und 4.4) wurde die experimentelle Elektronendichteverteilung, $\rho(\mathbf{r})$, der Probe **9** erhalten und die Bor- und Kohlenstoffverteilung innerhalb der $[\text{B}_2\text{C}_2]$ -Schichten konnte durch die topologische Analyse des Laplace-Operators der Elektronendichteverteilung, $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, eindeutig aufgelöst werden. Auch die Charakterisierungen mit Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien an den mit ^{13}C -angereicherten Proben **9** und **10** bestätigen die $[\text{B/C}]$ -Verteilung der jeweiligen Einkristall-Datensätze (Kap. 2.2.3). Das *Coloring Problem* in ScB_2C_2 konnte somit in der vorliegenden Arbeit durch eine Kombination aus experimentellen hochauflösenden Einkristall-Röntgenbeugungs- und Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien gelöst werden, wobei die von Smith *et al.*^[10] beschriebene $[\text{B/C}]$ -Anordnung als Majoritätsphase auftritt und in Abhängigkeit des Borgehalts in $\text{ScB}_y\text{C}_{4-y}$ zusätzliche Minoritätsphasen beobachtet werden.

Ausgehend von der hohen Phasenbreite des ScB_2C_2 -Strukturmodells, das einen großen VEC-Bereich von 4,22 – 4,49 umfasst, wurde in Anlehnung an das strukturverwandte, lochdotierte $\text{Li}_{0,8}\text{Mg}_{0,5}\text{B}_2\text{C}_2$ ^[35] die Möglichkeit einer Interkalation von ScB_2C_2 mit Lithium untersucht. Für typische Interkalationsmethoden mit *n*-Butyllithium in Hexan^[36] und mit elementarem Lithium in flüssigem Ammoniak^[37] sind keine Anzeichen (keine 2θ -Verschiebung der ScB_2C_2 -Hauptreflexe zu kleineren Beugungswinkeln bei Pulver-Röntgenbeugungsexperimenten) eines erfolgten Lithiumeinbaus in das ScB_2C_2 -Wirtsgitter zu erkennen. Durch die Temperaturbehandlung in flüssigem Lithium in einer geschlossenen Tantalampulle, in Anlehnung an die Interkalation von β -rhomboedrischem Bor mit Lithium,^[39] wird die Vergrößerung der Zellkonstanten sowohl an den polykristallinen Proben als auch im Falle eines Einkristalls bei Röntgendiffraktionsstudien im Vergleich zu unbehandeltem ScB_2C_2 beobachtet. Durch die hohe Probenqualität eines so synthetisierten $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Einkristalls (Probe **24**) war es zusätzlich möglich, die Lithiumposition in den pentagonalen Prismen mit einer Besetzung von $x = 0,25$ zu identifizieren (Kap. 2.3.1) und zusätzlich die Lithiumaufnahme des Wirtsgitters durch Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien zu bestätigen (Kap. 2.3.2). Obwohl ein supraleitender Übergang durch die Interkalation nicht hervorgerufen wird, zeigt sich die erfolgreiche Interkalation mit Lithium durch einen Anstieg des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (Kap. 2.3.3). Durch die Lithiumaufnahme in das ScB_2C_2 -Wirtsgitter erhöht sich der VEC-Wert von 4,25 (ScB_2C_2) auf 4,33 (Probe **24**) und bestätigt die Bereitschaft des Wirtsgitters Elektronen aufzunehmen ($\text{VEC} > 4,25$; Kap. 2.2). Somit wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit das erste bimetallische Hetero-Metalloccen mit eingebetteten Lithium- und Scandiumatomen in den pentagonalen bzw. heptagonalen Prismen synthetisiert.

Der zweite Teil der vorliegenden Dissertation beschäftigte sich mit der niederdimensionalen Verbindungsklasse $\text{Sc}_3T'\text{C}_4$ mit $T' = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir}$.^[42,43,79] Innerhalb dieser Verbindungsklasse wird für Sc_3CoC_4 die Bildung einer Ladungsdichtewelle ($T_{\text{CDW}} = 143 \text{ K}$) sowie ein struktureller (Peierls-artiger; $T_{\text{S}} = 72 \text{ K}$) und ein supraleitender Phasenübergang ($T_{\text{c}} = 4,5 \text{ K}$) beobachtet (Kap. 3.1).^[45] Um die Wechselwirkung zwischen der Ladungsdichtewelle und der Supraleitung in Sc_3CoC_4 genauer zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen des elektrischen spezifischen Widerstands, $\rho(T)$,

an Sc_3CoC_4 -Einkristallen durchgeführt (Kap. 3.2). Die Bildung der CDW und des strukturellen Phasenübergangs lassen sich jeweils durch eine lokale Erhöhung von $\rho(T)$ beobachten. Zu einer Irreversibilität zwischen der Abkühl- und Aufwärmkurve, wie sie für polykristalline Sc_3CoC_4 -Proben zu sehen ist (Kap. 3.1, Abbildung 3-2b), kommt es bei den $\rho(T)$ -Messungen an den Einkristallen nicht. Der $\rho(T)$ -Verlauf der Whisker ist vergleichbar mit dem $\rho(T)$ -Verlauf des quasi-1D Übergangsmetall-Trichalkogenids NbSe_3 ,^[152] bei dem die Bildung zweier inkommensurabler Ladungsdichtewellen ($T_{\text{CDW}1} = 145 \text{ K}$; $T_{\text{CDW}2} = 59 \text{ K}$)^[152] durch die Erhöhung von $\rho(T)$ beobachtet wird und durch das Anhaften der CDWs an Gitterstörstellen erklärt wird.^[154,155] Die CDWs können bei der Messung des differentiellen Widerstands, dU/dI , durch das Anlegen einer kritischen Stromstärke, I_c , von den Gitterstörstellen losgelöst werden, wobei ein höherer I_c -Wert für die kommensurable CDW in Sc_3CoC_4 ^[64] nötig ist, als für die inkommensurablen CDWs in NbSe_3 .^[155] Durch das Anlegen eines äußeren Drucks P an NbSe_3 wird nach dem Verschwinden der CDWs ein supraleitender Übergang beobachtet.^[156] Um den Einfluss von P auf T_c an den Sc_3CoC_4 -Whiskern zu untersuchen, wurden diese mit Apiezon N Fett bzw. Stycast Epoxidharz auf einem Saphirchip fixiert. Vergleichbare Studien wurden bereits mit dem organischen Halbleiter $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ und Apiezon N Fett durchgeführt,^[157,158] bei dem für $P \geq 0,3 \text{ kbar}$ ein $T_c = 12,5 \text{ K}$ beobachtet wird,^[159] wobei das Einbetten der Probe in Apiezon N Fett bei tiefen Temperaturen zum Aufbau eines geringen Drucks führt.^[158] Durch die Fixierung der Sc_3CoC_4 -Whisker auf einem Saphirchip kommt es zu einer Erhöhung des supraleitenden Volumenanteils der Proben. Gleichzeitig verschiebt sich die Übergangstemperatur der Ladungsdichtewelle zu höheren Temperaturen und der strukturelle Phasenübergang lässt sich nicht mehr eindeutig im $\rho(T)$ -Verlauf erkennen. Druckabhängige $\rho(T)$ -Messungen an Sc_3CoC_4 -Whiskern in einer Diamantstempelzelle^[151] bestätigen dieses Verhalten und zeigen somit ein druckabhängiges Verhalten der Supraleitung.

Zusätzlich wurde die Anisotropie der physikalischen Eigenschaften des quasi-1D Supraleiters Sc_3CoC_4 in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal charakterisiert. Dazu wurden Messungen des oberen kritischen Magnetfelds $\mu_0 H_{c2}$ senkrecht und parallel zur kristallographischen a -Achse durchgeführt (Kap. 3.2.1). Es wird ein Anisotropiefaktor von 2,2 beobachtet, wobei $\mu_0 H_{c2}$ parallel zu a größer (6,0 T) als senkrecht zu a (2,8 T) ist und somit auf eine größere supraleitende Wechselwirkung innerhalb der bc -Ebene hinweist. Darüber hinaus wird entlang der a -Achse in einkristallinen Whiskersegmenten (Kristallspitze) ein Metall-Halbleiter-Übergang beobachtet, während verzwilligte Whiskersegmente metallisches $\rho(T)$ -Verhalten zeigen (Kap. 3.2.2). Diese Beobachtung lässt sich durch das Kristallwachstum erklären, wobei die Whisker beim schnellen Abkühlen des polykristallinen Sc_3CoC_4 -Schmelzlings im elektrischen Lichtbogenofen entstehen.^[65,151] Um die Kristallqualität der Sc_3CoC_4 -Einkristalle zu verbessern (geringere Anisotropie und Verzwilligung), wurde das Kristallwachstum bei chemischen Gasphasentransportreaktionen (I, TeCl_4 , CBr_4) und in verschiedenen Metallflussmedien (Pb, Bi, Sn, Li) untersucht (Kap. 3.2.3). Hierbei werden vor allem mit Lithium als Metallflussmedium große Einkristalle mit einer maximalen Dimension von $800 \times 270 \times 225 \text{ }\mu\text{m}^3$ erhalten.

Die Stabilität der Sc_3CoC_4 -Phase und die Auswirkungen der Elementsubstitutionsreihen der Form $\text{Sc}_{3-x}\text{T}_x\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_{4-z}\text{M}_z$ auf die physikalischen Eigenschaften wurden in der Literatur^[62–67] bereits intensiv diskutiert. Hierbei wurde insbesondere die Abhängigkeit der supraleitenden Übergangstemperatur, T_c , von (i) der elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Kante $N(E_F)$ und (ii) der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsstärke V untersucht.^[68,69] In diesen Studien zeigte sich, dass die Valenzelektronendichte und der chemische Druck durch die jeweilige Elementsubstitution gezielt kontrolliert werden können. Der Einfluss von (iii) der Debye-Frequenz ω_D auf T_c wurde in der vorliegenden Arbeit durch die ^{13}C -Kohlenstoff-Isotopensubstitution in $\text{Sc}_3\text{Co}({}^{12}\text{C}_{1-z}{}^{13}\text{C}_z)_4$ näher untersucht (Kap. 3.3.3). Trotz der sehr breiten Übergänge von T_c^{onset} wird mit ansteigendem ^{13}C -Gehalt die Verschiebung des supraleitenden Übergangs zu tieferen Temperaturen beobachtet und der Isotopenkoeffizient α (0,49 – 0,58) zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem BCS-Wert (0,5).^[68,69] Ein Einfluss der Dimensionalität auf den Isotopeneffekt, wie er von Simon *et al.*^[77] für YC_2 (3D; $\alpha = 0,5$)^[78] und $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ (2D; keine T_c -Verschiebung innerhalb der Messungenauigkeit)^[77] vermutet wird, lässt sich für den quasi-1D Supraleiter Sc_3CoC_4 somit nicht beobachten.

Der Austausch der beiden Elemente Scandium und Kohlenstoff in $\text{Sc}_{3-x}\text{T}_x\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_{4-z}\text{M}_z$ führt bereits bei geringen Substitutionsgraden x bzw. z zur Unterdrückung der Sc_3CoC_4 -Phase. Die teilweise kovalenten Wechselwirkungen zwischen der Scandiummatrix und den C_2 -Einheiten der $[\text{CoC}_4]_\infty$ -Ketten^[124] stellen somit einen elementaren Bestandteil für die Stabilität der Sc_3CoC_4 -Phase dar, die bereits durch geringe Substitutionsgrade $x > 0,2$ oder $z > 0,05$ zerstört wird. Im Gegensatz dazu wird die Mischkristallbildung bei dem Austausch der Übergangsmetalle innerhalb der $[\text{T}'\text{C}_4]_\infty$ -Ketten mit $\text{T}' = \text{Mn} - \text{Ni}$, Ru , Rh , Os , Ir ,^[42,43,79] beobachtet. Diese Elemente markieren somit die Stabilitätsgrenzen des $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{T}'_y\text{C}_4$ -Strukturtyps im binären Phasendiagramm, da die entsprechenden Phasen mit $\text{T}' = \text{Cr}$ sowie mit Pd , Re und Pt ^[79] bisher nicht synthetisiert werden konnten.

Die Kristallstruktur von Sc_3MnC_4 wurde in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal mit hochauflösenden Einkristall-Röntgenbeugungsstudien ($T \geq 10$ K) aufgeklärt (orthorhombische Hochtemperaturphase von Sc_3CoC_4 ; Raumgruppe *Immm*; Kap. 3.4). Bei dem Cobaltaustausch durch Mangan ($\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$) sind bereits für $y = 0,1$ die Phasenübergänge bei T_{CDW} , T_S und T_c nicht mehr zu beobachten. Mit ansteigender Mn-Zusammensetzung zeigt sich die Ausbildung eines antiferromagnetischen Phasenübergangs, der für Sc_3MnC_4 bei ca. 80 K liegt. Quantenmechanische Rechnungen bestätigen die energetisch günstige magnetische Anordnung in Sc_3MnC_4 ,^[210] die durch zwei freie Spins pro Mn-Atom hervorgerufen wird. Innerhalb der $\text{Sc}_3\text{T}'\text{C}_4$ -Verbindungsklasse wird auf der Basis dieser Arbeit sowohl das Auftreten einer magnetischen Ordnung (Antiferromagnetismus) in Sc_3MnC_4 als auch von quasi-1D Supraleitung in Sc_3CoC_4 belegt. Somit konnte die von Eickerling *et al.*^[64] beschriebene Abhängigkeit der Übergangstemperaturen T_c , T_S und T_{CDW} von der Wahl des 3d-Übergangsmetalls T' (Fe – Ni) in den $\text{Sc}_3\text{T}'\text{C}_4$ -Phasen mit den Ergebnissen der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{C}_4$ -Substitutionsreihe aus der vorliegenden Arbeit ergänzt und erweitert werden (Abbildung 3-19 in Kap. 3.4.3). Mit diesen Strukturdaten der $\text{Sc}_3\text{T}'\text{C}_4$ -

Phasen bei variabler Temperatur liegt nun eine detaillierte Beschreibung des binären Phasendiagramms der $\text{Sc}_3\text{T}'\text{C}_4$ -Verbindungsklasse (Tabelle 3-3 in Kap. 3.5) vor.

Anhang

Tabelle A-1: Übersicht über die in dieser Arbeit besprochenen Proben sowie der entsprechenden internen Bezeichnungen des Lehrstuhls Chemische Physik und Materialwissenschaften (Universität Augsburg) und der eingewogenen Stöchiometrie. [*] Probe wurde von Dr. O. Reckeweg und Prof. Dr. F. J. DiSalvo (beide Cornell University, New York, USA) in Kooperation mit Prof. Dr. R. Pöttgen (Universität Münster) hergestellt.

| Probenbezeichnung | Lehrstuhl CPM | Stöchiometrie |
|-------------------|---|--|
| Probe 1 | Externe Probe* | ScB ₂ C ₂ |
| Probe 2 | Datensatz aus der Literatur ^[10] | ScBC ₂ |
| Probe 3 | CDH2811 | ScB ₂ C:Pb (1:3,83) |
| Probe 4 | CDH2809 | ScB ₂ C ₂ :Pb (1:9,33) |
| Probe 5 | CDH2831 | ScB ₂ C ₂ |
| Probe 6 | CDH2623 | ScB ₂ C ₂ |
| Probe 7 | CW2845 | ScB ₂ C ₂ :Pb (1:3,80) |
| Probe 8 | CDH2810 | ScB ₂ C ₂ :Pb (1:3,82) |
| Probe 9 | CDH2867 | ScB ₂ ¹³ C ₂ |
| Probe 10 | CDH2927 | ScB _{1,9} ¹³ C _{2,1} |
| Probe 11 | ZZY3005 | LuB ₂ C ₂ |
| Probe 12 | CDH2746 | ScB ₂ (NMR) |
| Probe 13 | CDH2772 | ScB ₂ C (NMR) |
| Probe 14 | CDH2627 + <i>n</i> -BuLi | Li _{1,2} ScB ₂ C ₂ |
| Probe 15 | CDH2674 + Li und NH ₃ | LiScB ₂ C ₂ |
| Probe 16 | CDH2674 + Li (200°C) | LiScB ₂ C ₂ |
| Probe 17 | CDH2674 + Li (500°C) | LiScB ₂ C ₂ |
| Probe 18 | CW2850 | Li _{0,15} ScB ₂ C ₂ |
| Probe 19 | CDH2819 | Li _{0,25} ScB ₂ C ₂ |
| Probe 20 | CW2851 | Li _{0,35} ScB ₂ C ₂ |
| Probe 21 | CW2840 | Li _{0,5} ScB ₂ C ₂ |
| Probe 22 | CW2841 | LiScB ₂ C ₂ |
| Probe 23 | CDH2861 | Li _{0,25} ScB ₂ C ₂ |
| Probe 24 | CDH2814 | LiScB ₂ C ₂ |
| Probe 25 | CDH2776 | LiScB ₂ C ₂ |
| Probe 26 | CDH2674 | ScB ₂ C ₂ |
| Probe 27 | CDH2818 | ScB ₂ C ₂ |
| Probe 28 | CDH2803 | NaScB ₂ C ₂ |
| Probe 29 | CDH2673 | ScNi _{0,1} B ₂ C ₂ |
| Probe 30 | CDH2675 | ScNiB ₂ C ₂ |
| Probe 31 | CDH2731 | Li _x ScB ₂ |
| Probe 32 | CDH2725 | ScB ₂ |
| Probe 33 | CW2834 | ScB ₂ C ₂ |
| Probe 34 | CW2843 | ScB ₂ C ₂ |
| Probe 35 | CDH2871 | YB ₂ C ₂ |
| Probe 36 | CDH2873 | Li _{0,25} YB ₂ C ₂ |
| Probe 37 | CDH2870 | LuB ₂ C ₂ |
| Probe 38 | CDH2872 | Li _{0,25} LuB ₂ C ₂ |
| Probe 39 | CDH2881 | LiLuB ₂ C ₂ |
| Probe 40 | CDH2909 | DyB ₂ C ₂ |
| Probe 41 | CDH2913 | Li _{0,25} DyB ₂ C ₂ |
| Probe 42 | CDH2916 | Sc ₃ CoC ₄ |
| Probe 43 | MR2347 | Sc ₃ CoC ₄ |

Fortsetzung Tabelle A-1.

| Probenbezeichnung | Lehrstuhl CPM | Stöchiometrie |
|-------------------|---------------|--|
| Probe 44 | CDH2976 | NbSe ₃ |
| Probe 45 | CDH2912 | Sc ₃ CoC ₄ |
| Probe 46 | CDH2945 | Sc ₃ CoC ₄ |
| Probe 47 | CDH2886 | Sc ₃ CoC ₄ |
| Probe 48 | CDH2946 | Sc ₃ Co ¹³ C ₄ |
| Probe 49 | CDH3064 | Sc ₃ CoC ₄ :Iod (980°C) |
| Probe 50 | CDH3065 | Sc ₃ CoC ₄ :Iod (980°C) |
| Probe 51 | CDH3070 | Sc ₃ CoC ₄ :TeCl ₄ (600°C) |
| Probe 52 | CDH3080 | Sc ₃ CoC ₄ :TeCl ₄ (700°C) |
| Probe 53 | CDH3089 | Sc ₃ CoC ₄ :TeCl ₄ (800°C) |
| Probe 54 | CDH3081 | Sc ₃ CoC ₄ :CBr ₄ (700°C) |
| Probe 55 | CDH3090 | Sc ₃ CoC ₄ :CBr ₄ (800°C) |
| Probe 56 | CDH2966 | Sc ₃ CoC ₄ :Pb (1:11,08) |
| Probe 57 | CDH2967 | Sc ₃ CoC ₄ :Bi (1:14,68) |
| Probe 58 | CDH2752 | Sc ₃ CoC ₄ :Sn (1:11,39) |
| Probe 59 | MR2844 | Sc ₃ CoC ₄ |
| Probe 60 | CDH3029 | Sc ₃ CoC ₄ :Li (1:20) |
| Probe 61 | CDH3030 | Sc ₃ CoC ₄ :Li (1:20) |
| Probe 62 | CDH3036 | Sc ₃ CoC ₄ :Li (1:20) |
| Probe 63 | CDH3079 | Sc ₃ CoC ₄ :Li (1:20) |
| Probe 64 | CDH2530 | Sc _{2,9} Ca _{0,1} CoC ₄ |
| Probe 65 | NS2584 | Sc _{2,9} Ca _{0,1} CoC ₄ |
| Probe 66 | NS2594 | Sc _{2,9} Ti _{0,1} CoC ₄ |
| Probe 67 | CDH2988 | Sc _{2,8} Ti _{0,2} CoC ₄ |
| Probe 68 | MR1947 | Sc _{2,97} Dy _{0,03} CoC ₄ |
| Probe 69 | MR1938 | Sc _{2,9} Dy _{0,1} CoC ₄ |
| Probe 70 | CDH2985 | Sc _{2,9} Y _{0,1} CoC ₄ |
| Probe 71 | CDH2987 | Sc _{2,8} Y _{0,2} CoC ₄ |
| Probe 72 | CDH2516 | Sc ₂ YCoC ₄ |
| Probe 73 | CDH2523 | Y ₃ CoC ₄ |
| Probe 74 | CDH2587 | Lu ₃ CoC ₄ |
| Probe 75 | NS2589 | Sc _{2,9} Ca _{0,1} NiC ₄ |
| Probe 76 | NS2616 | Sc _{2,9} Ca _{0,1} NiC ₄ |
| Probe 77 | NS2596 | Sc ₂ CaNiC ₄ |
| Probe 78 | NS2630 | Sc ₂ CaNiC ₄ |
| Probe 79 | NS2597 | Sc _{2,9} Ti _{0,1} NiC ₄ |
| Probe 80 | NS2606 | Sc ₂ TiNiC ₄ |
| Probe 81 | CDH2705 | Sc ₃ CoC _{3,8} B _{0,2} |
| Probe 82 | NS2615 | Sc ₃ CoC _{3,6} B _{0,4} |
| Probe 83 | NS2620 | Sc ₃ CoC ₂ B ₂ |
| Probe 84 | CDH3074 | Sc ₃ CoC _{3,8} N _{0,2} |
| Probe 85 | CDH3082 | Sc ₃ CoC _{3,8} N _{0,2} |
| Probe 86 | JL3132 | Sc ₃ CoC _{3,68} Si _{0,32} |
| Probe 87 | CDH3124 | Sc ₃ Co(¹² C _{0,5} ¹³ C _{0,5}) ₄ |
| Probe 88 | JL3120 | Sc ₃ Co ¹³ C ₄ |
| Probe 89 | CDH2910 | Sc ₃ Co(¹² C _{0,5} ¹³ C _{0,5}) ₄ |
| Probe 90 | CDH2885 | Sc ₃ Co ¹³ C ₄ |
| Probe 91 | JL3152 | Sc ₃ Co _{0,993} Cr _{0,007} C ₄ |
| Probe 92 | JL3143 | Sc ₃ Co _{0,99} Cr _{0,01} C ₄ |
| Probe 93 | JL3144 | Sc ₃ CrC ₄ |
| Probe 94 | CDH3121 | Sc ₃ Co ¹³ C ₄ |
| Probe 95 | NS2590 | Sc ₃ Fe _{0,5} Ni _{0,5} C ₄ |
| Probe 96 | HA1790 | Sc ₃ Co _{0,95} Rh _{0,05} C ₄ |

Fortsetzung Tabelle A-1.

| Probenbezeichnung | Lehrstuhl CPM | Stöchiometrie |
|-------------------|---------------|---|
| Probe 97 | HA1765 | Sc ₃ Co _{0,9} Rh _{0,1} C ₄ |
| Probe 98 | HA1767 | Sc ₃ Co _{0,8} Rh _{0,2} C ₄ |
| Probe 99 | CDH2599 | Sc ₃ FeC ₄ |
| Probe 100 | CDH2719 | Sc ₃ NiC ₄ |
| Probe 101 | CDH2894 | Sc ₃ RuC ₄ |
| Probe 102 | CDH2718 | Sc ₃ RhC ₄ |
| Probe 103 | CDH2895 | Sc ₃ OsC ₄ |
| Probe 104 | CDH2721 | Sc ₃ IrC ₄ |
| Probe 105 | CDH2489 | Sc ₃ MnC ₄ (3:2:4; 900°C) |
| Probe 106 | CDH2711 | Sc ₃ MnC ₄ (3:2:4; 800°C) |
| Probe 107 | CDH3040 | Sc ₃ MnC ₄ (3:2:4) |
| Probe 108 | CDH3123 | Sc ₃ Co _{0,9} Mn _{0,2} C ₄ (900°C) |
| Probe 109 | CDH3058 | Sc ₃ Co _{0,5} Mn _{0,5} C ₄ (900°C) |
| Probe 110 | CDH3060 | Sc ₃ Co _{0,25} Mn _{1,5} C ₄ (900°C) |
| Probe 111 | CDH2755 | CeB _{5,92} |
| Probe 112 | CDH2857 | ScB ₂ C ₂ |

Tabelle A-2: Kappa- und Multipolpopulationsparameter der experimentellen Ladungsdichtestudie von coloring **I** (Probe **9**). [a]: Fixierte Werte. [b] Symmetrieverbotene Multipole sind mit einem Sternchen gekennzeichnet.

| Atom | κ | κ' | P_v | P_{11+} | P_{11-} | P_{10} |
|------|----------|---------------------|----------------------|-----------|-----------|------------------|
| Sc1 | 1,05(3) | 0,72 ^[a] | 3,327 ^[a] | 0,03(13) | 0,10(9) | * ^[b] |
| C1 | 0,990(8) | 0,96 ^[a] | 3,76 ^[a] | -0,02(3) | -0,01(3) | * |
| C2 | 0,985(8) | 0,94 ^[a] | 3,69 ^[a] | 0,01(4) | 0,05(4) | * |
| B1 | 0,99(2) | 0,98 ^[a] | 3,14 ^[a] | 0,12(6) | 0,01(4) | * |
| B2 | 1,00(1) | 0,74 ^[a] | 3,08 ^[a] | 0,09(9) | 0,13(10) | * |

| Atom | P_{20} | P_{21+} | P_{21-} | P_{22+} | P_{22-} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc1 | -0,17(16) | * | * | -0,13(16) | -0,04(8) |
| C1 | -0,14(2) | * | * | 0,01(2) | 0,006(18) |
| C2 | -0,07(2) | * | * | 0,01(2) | 0,00(2) |
| B1 | -0,18(4) | * | * | -0,02(4) | 0,01(3) |
| B2 | -0,34(6) | * | * | 0,03(6) | 0,03(6) |

| Atom | P_{30} | P_{31+} | P_{31-} | P_{32+} | P_{32-} | P_{33+} |
|------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc1 | * | 0,03(8) | 0,02(7) | * | * | 0,07(6) |
| C1 | * | 0,05(2) | -0,04(2) | * | * | 0,16(2) |
| C2 | * | -0,00(3) | -0,00(3) | * | * | 0,09(2) |
| B1 | * | -0,02(5) | 0,03(3) | * | * | 0,25(4) |
| B2 | * | -0,06(8) | 0,04(8) | * | * | 0,64(7) |

Fortsetzung Tabelle A-2.

| Atom | P_{33-} | P_{40} | P_{41+} | P_{41-} | P_{42+} | P_{42-} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc1 | 0,01(8) | -0,28(11) | * | * | -0,07(10) | 0,00(5) |
| C1 | -0,08(3) | 0,01(3) | * | * | -0,00(3) | -0,02(3) |
| C2 | -0,00(3) | 0,01(3) | * | * | 0,02(3) | -0,06(3) |
| B1 | 0,07(5) | -0,03(6) | * | * | 0,00(6) | -0,05(5) |
| B2 | 0,13(9) | 0,02(8) | * | * | 0,09(10) | -0,18(10) |

| Atom | P_{43+} | P_{43-} | P_{44+} | P_{44-} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc1 | * | * | 0,12(9) | 0,09(4) |
| C1 | * | * | 0,01(3) | -0,01(2) |
| C2 | * | * | -0,02(3) | 0,03(3) |
| B1 | * | * | 0,08(6) | -0,02(7) |
| B2 | * | * | 0,16(15) | 0,03(12) |

Tabelle A-3: Kappa- und Multipolpopulationsparameter des *Invariom*-Modells der theoretischen Struktur Faktoren für coloring **I** und **II**. [a]: Symmetrieverbotene Multipole sind mit einem Sternchen gekennzeichnet.

| Atom | κ | κ' | P_v | P_{11+} | P_{11-} | P_{10} |
|------------------------------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
| Sc(I) | 0,953550 | 0,715271 | 3,327008 | 0,050871 | 0,112357 | *[a] |
| Sc(II) | 0,944212 | 0,712858 | 3,431784 | 0,138563 | 0,086208 | * |
| C1(I) | 0,992598 | 0,961592 | 3,762739 | -0,026390 | 0,001356 | * |
| C1(II) | 0,988212 | 0,882748 | 3,832899 | 0,050596 | 0,023679 | * |
| C2(I) | 0,990834 | 0,942477 | 3,690133 | -0,026255 | 0,025390 | * |
| B _C (II) | 0,998574 | 1,096536 | 2,520358 | -0,006384 | -0,007314 | * |
| B1(I) | 0,988975 | 0,971258 | 3,140915 | -0,031526 | -0,003719 | * |
| C _B (II) | 0,974345 | 0,906161 | 4,192134 | 0,078308 | -0,013850 | * |
| B2(I) | 0,989947 | 0,735167 | 3,079201 | 0,100709 | 0,050950 | * |
| B2(II) | 0,983794 | 0,733313 | 3,225349 | -0,110224 | -0,058168 | * |

| Atom | P_{20} | P_{21+} | P_{21-} | P_{22+} | P_{22-} |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc(I) | 0,117619 | * | * | -0,044599 | 0,009516 |
| Sc(II) | 0,060624 | * | * | 0,032697 | -0,064340 |
| C1(I) | -0,128942 | * | * | 0,015727 | 0,025481 |
| C1(II) | -0,104977 | * | * | 0,033525 | -0,027341 |
| C2(I) | -0,101503 | * | * | 0,023392 | -0,015177 |
| B _C (II) | -0,114109 | * | * | 0,027093 | 0,023037 |
| B1(I) | -0,166616 | * | * | -0,032399 | 0,006057 |
| C _B (II) | -0,108240 | * | * | 0,042900 | 0,009656 |
| B2(I) | -0,351993 | * | * | 0,067021 | -0,016213 |
| B2(II) | -0,377800 | * | * | -0,058073 | -0,041548 |

Fortsetzung Tabelle A-3.

| Atom | P_{30} | P_{31+} | P_{31-} | P_{32+} | P_{32-} | P_{33+} |
|---------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc(I) | * | 0,015294 | 0,078040 | * | * | 0,037274 |
| Sc(II) | * | 0,027714 | 0,011625 | * | * | 0,040184 |
| C1(I) | * | 0,020401 | -0,050387 | * | * | 0,142986 |
| C1(II) | * | 0,041876 | -0,037034 | * | * | 0,202128 |
| C2(I) | * | 0,024664 | 0,000398 | * | * | 0,124973 |
| B _C (II) | * | 0,028567 | -0,015478 | * | * | 0,126562 |
| B1(I) | * | -0,030870 | 0,049215 | * | * | 0,219763 |
| C _B (II) | * | -0,012064 | 0,021941 | * | * | 0,192609 |
| B2(I) | * | -0,033909 | 0,039845 | * | * | 0,628762 |
| B2(II) | * | -0,083670 | 0,066760 | * | * | 0,438986 |

| Atom | P_{33-} | P_{40} | P_{41+} | P_{41-} | P_{42+} | P_{42-} |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc(I) | 0,016360 | -0,254360 | * | * | -0,009476 | -0,037646 |
| Sc(II) | -0,020238 | -0,268478 | * | * | 0,022935 | -0,083535 |
| C1(I) | -0,076325 | 0,005279 | * | * | 0,003222 | 0,002879 |
| C1(II) | -0,120978 | 0,013975 | * | * | 0,017153 | 0,000139 |
| C2(I) | 0,001793 | 0,001194 | * | * | -0,006952 | 0,000384 |
| B _C (II) | 0,007205 | -0,008057 | * | * | -0,006612 | -0,007765 |
| B1(I) | 0,067428 | 0,044179 | * | * | -0,002975 | -0,022806 |
| C _B (II) | 0,075516 | 0,029891 | * | * | -0,004897 | 0,011870 |
| B2(I) | 0,161947 | 0,229432 | * | * | -0,036713 | -0,044414 |
| B2(II) | 0,177558 | 0,217010 | * | * | -0,075414 | -0,119577 |

| Atom | P_{43+} | P_{43-} | P_{44+} | P_{44-} |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc(I) | * | * | -0,010309 | -0,010126 |
| Sc(II) | * | * | -0,017484 | -0,038467 |
| C1(I) | * | * | 0,008448 | 0,030927 |
| C1(II) | * | * | 0,011422 | 0,026214 |
| C2(I) | * | * | -0,012714 | -0,002167 |
| B _C (II) | * | * | -0,016558 | -0,001222 |
| B1(I) | * | * | 0,014280 | -0,033851 |
| C _B (II) | * | * | 0,002918 | -0,024479 |
| B2(I) | * | * | 0,038393 | 0,027701 |
| B2(II) | * | * | 0,001975 | -0,058402 |

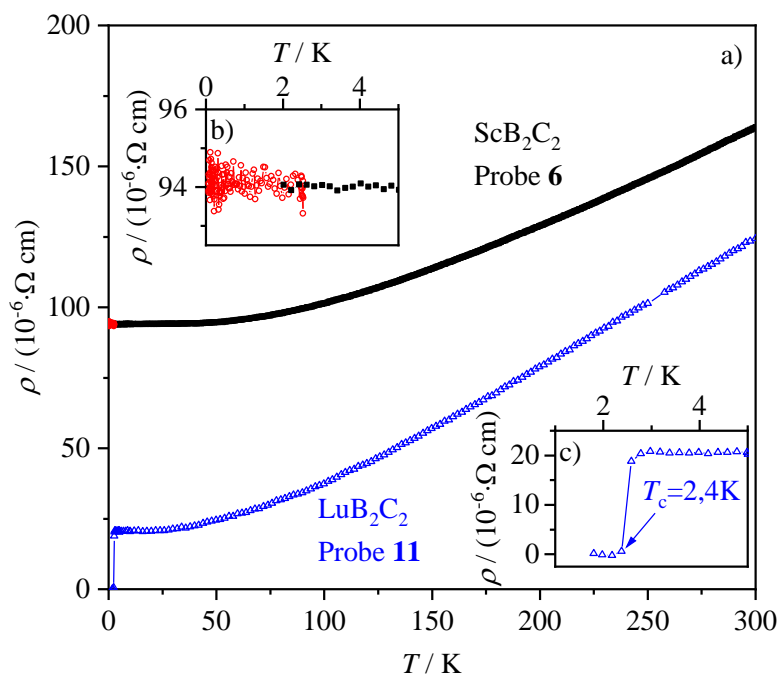


Abbildung A-1: (a) Temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, der ScB_2C_2 -Probe **6** zwischen 2 K und 300 K (schwarze Rechtecke), zwischen 73 mK und 2,5 K (rote Kreise) und $\rho(T)$ der LuB_2C_2 -Probe **11** (blaue Dreiecke; 1,8 K – 300 K). Die Vergrößerung der Tieftemperaturbereiche ($T < 5$ K) der $\rho(T)$ -Messungen an ScB_2C_2 (b) und LuB_2C_2 (c) sind ebenfalls gezeigt.

Festkörper ^{11}B - und ^{13}C -MAS-NMR-Spektroskopiestudien an den $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Proben 9 und 10

Aufgrund der Bor-Kohlenstoff-Mischbesetzungen kommt es zur Bildung neuer Bor- und Kohlenstoffeinheiten, die einen Beitrag zu den jeweiligen ^{11}B - und ^{13}C -MAS-NMR-Spektren liefern. Die daraus folgenden Verzweigungsdiagramme (Abbildung A-2 bis Abbildung A-5) veranschaulichen das Zustandekommen dieser neuen B- bzw. C-Einheiten unter Berücksichtigung der prozentualen Mischbesetzungen der B1- und C2-Positionen am Beispiel der $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ -Probe **9** und ist für Probe **10** analog mit veränderlichen prozentualen [B/C]-Besetzungen ebenfalls gültig (siehe Tabelle 2-3).

Für die Einheit C1[C1B1B2] (Abbildung A-2) kommt es lediglich zu einem Kohlenstoffaustausch der B1-Einheit (13,84%). Für C2[B1B2B2] (Abbildung A-3) wird in einem ersten Schritt zunächst zu 13,84% die B1-Position von einem C_{neu} -Atom ersetzt und im zweiten Schritt erfolgt der Austausch der C2-Position mit B_{neu} zu 11,95%. Die beiden Einheiten $\text{B}_{\text{neu}}[\text{B1B2B2}]$ und $\text{B}_{\text{neu}}[\text{C}_{\text{neu}}\text{B2B2}]$ haben nur einen Einfluss auf die ^{11}B -MAS-NMR-Spektren.

Die Bor-Kohlenstoff-Mischbesetzung zeigt bei der Einheit B1[B1C1C2] den größten Einfluss (Abbildung A-4). Hierbei kommt es zum Austausch der ersten B1- (erster Schritt) und der zweiten B1-Position (zweiter Schritt) durch neue Kohlenstoffatome C_{neu} (13,84%) sowie zur Ersetzung von C2 durch B_{neu} mit 11,95% im dritten Schritt des Verzweigungsdiagramms. Es werden also vier unterschiedliche B1-

Einheiten und vier C_{neu}-Einheiten gebildet. Für B2[C1C2C2] sind die beiden C2-Positionen von der Mischbesetzung mit jeweils 11,95% betroffen (Abbildung A-5).

Da die Einheiten C1[C1B1B2] und C_{neu}[B1C1B_{neu}] sowie C1[C1C_{neu}B2] und C_{neu}[C_{neu}C1B_{neu}] identisch sind, ergeben sich insgesamt 6 verschiedene Kohlenstoffkoordinationen, die einen Einfluss auf die ¹³C-MAS-NMR-Spektren haben. Für die insgesamt zehn verschiedenen Borumgebungen sind B2[C1C2B_{neu}] und B2[C1B_{neu}C2] gleich und addieren sich somit. Das gleiche gilt für B2[C1B_{neu}B_{neu}] und B_{neu}[C_{neu}B2B2]. Somit tragen 8 verschiedene Borkoordinationen zu dem entsprechenden ¹¹B-MAS-NMR-Spektrum der Probe **9** bei.

Eine einwandfreie Zuordnung der Peaks in den ¹¹B- und ¹³C-MAS-NMR-Spektren ist aufgrund der Signalbreite der Peaks, die durch die vielen verschiedenen benachbarten B- und C-Umgebungen hervorgerufen werden, ohne Berücksichtigung der Einkristall-Röntgendiffraktionsstudien, nicht möglich. In Kombination beider Messmethoden zeigt sich allerdings eine gute Übereinstimmung für die beobachtete Fehlbesetzung der Bor- und Kohlenstoffpositionen.

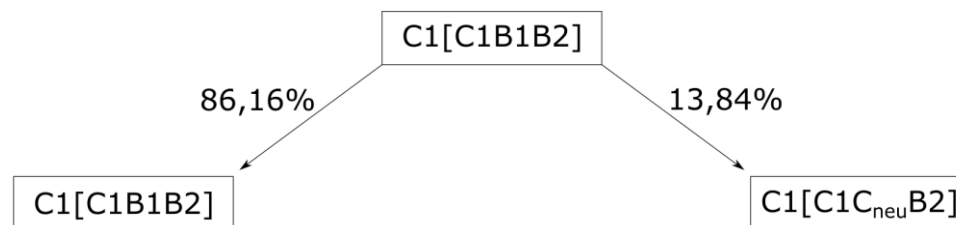


Abbildung A-2: Verzweigungsdiagramm für die kristallographische Kohlenstoffposition C1 in $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ (Probe 9).

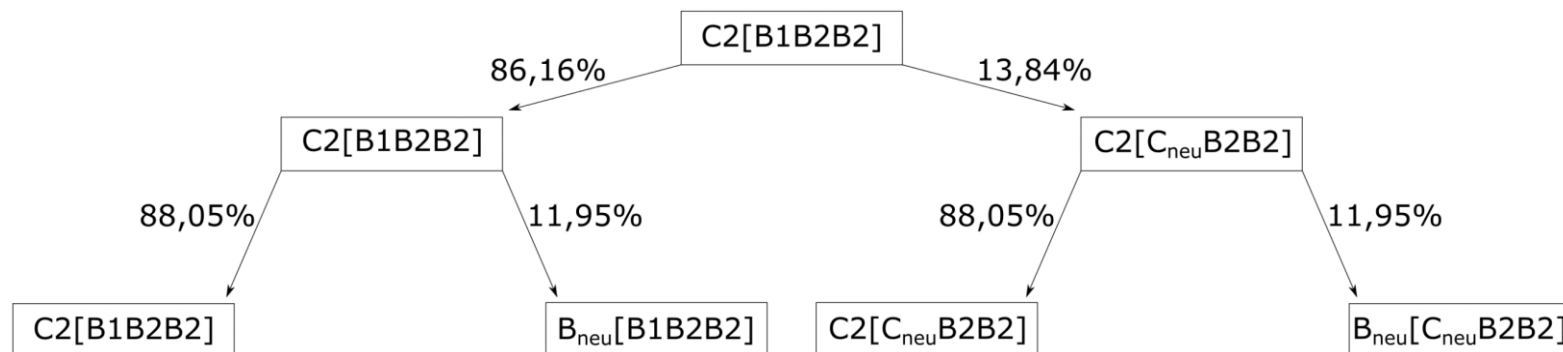


Abbildung A-3: Verzweigungsdiagramm für die kristallographische Kohlenstoffposition C2 in $\text{ScB}_2^{13}\text{C}_2$ (Probe 9).

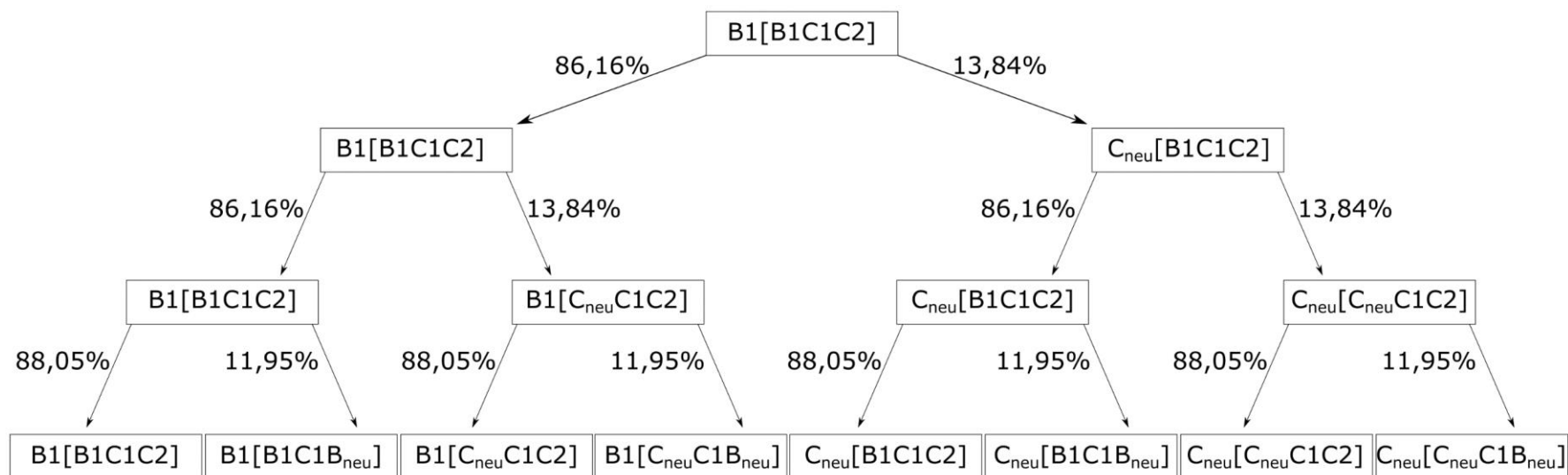


Abbildung A-4: Verzweigungsdiagramm für die kristallographische Borposition B1 in $ScB_2^{13}C_2$ (Probe 9).

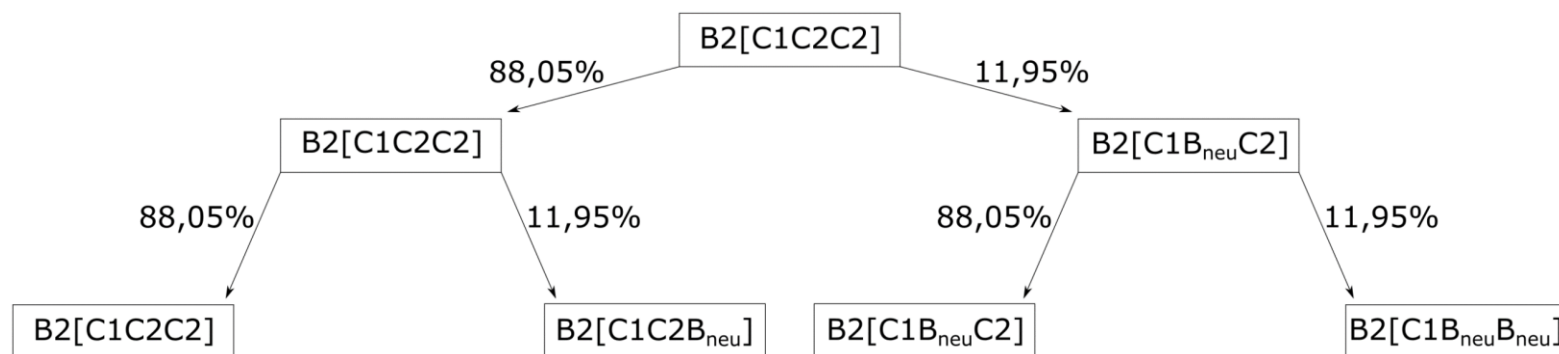


Abbildung A-5: Verzweigungsdiagramm für die kristallographische Borposition B2 in $ScB_2^{13}C_2$ (Probe 9).

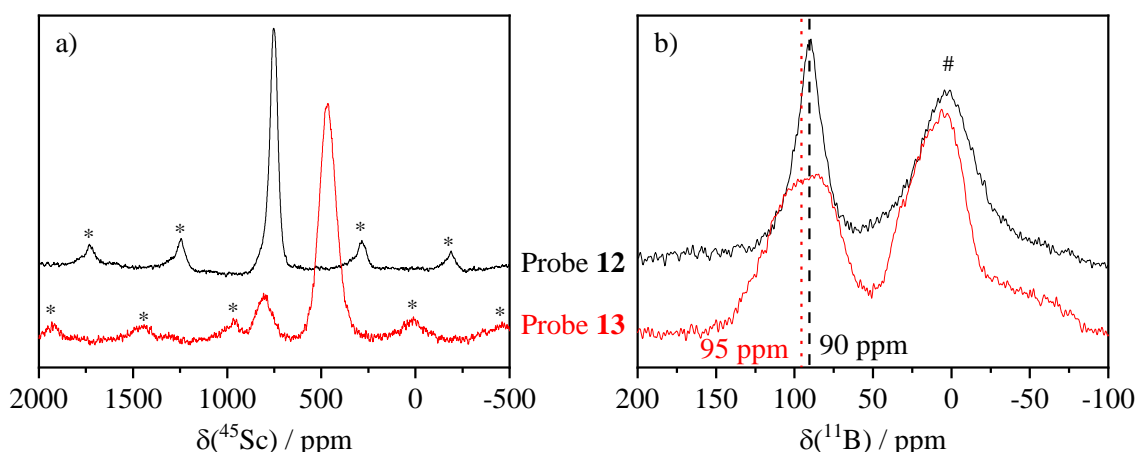


Abbildung A-6: (a) ^{45}Sc -MAS-NMR-Spektren ($\nu_{\text{MAS}} = 35 \text{ kHz}$) einer ScB_2 - (Probe **12**, schwarz) und einer ScB_2C -Probe (Probe **13**, rot). Die Rotationsseitenbanden sind mit Sternchen (*) markiert. (b) ^{11}B -MAS-NMR-Spektren ($\nu_{\text{MAS}} = 35 \text{ kHz}$) der ScB_2 - (Probe **12**, schwarz) und einer ScB_2C -Probe (Probe **13**, rot). Die Schwerpunkte der Peakmaxima beider Proben sind mit senkrechten Linien in den entsprechenden Farben gekennzeichnet. Das Borsignal des Probenhalters ist mit einer Raute (#) markiert. Aufgrund der ScB_2 -Verunreinigung wird im ^{45}Sc -MAS-NMR-Spektrum (a) der ScB_2C -Probe ein zusätzlicher Peak bei 800 ppm beobachtet. Die Breite des ^{11}B -MAS-Peaks der ScB_2C -Probe (b) wird durch die ScB_2 -Verunreinigung und durch die Nähe der beiden unabhängigen Borumgebungen der ScB_2C -Hauptphase hervorgerufen.

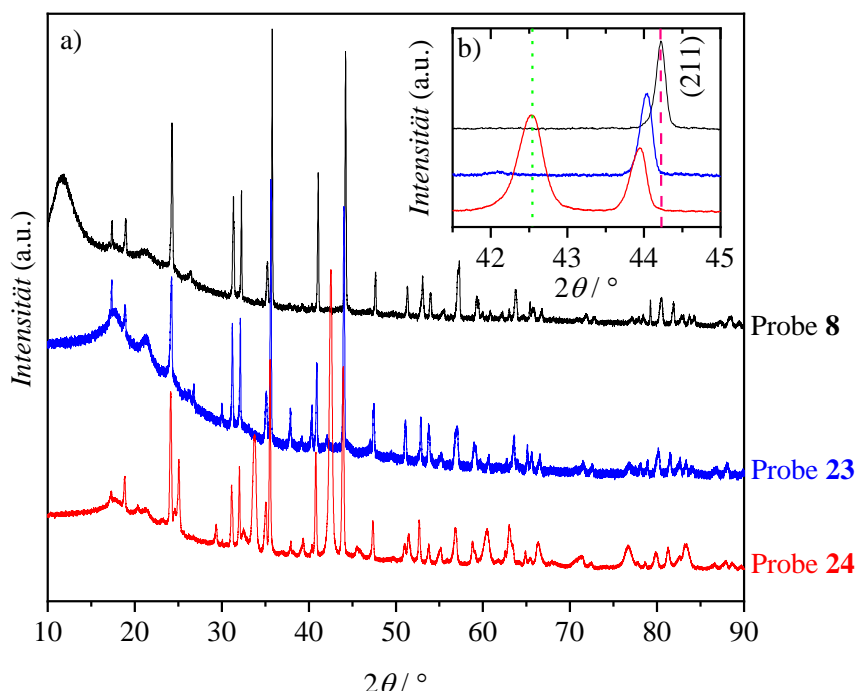


Abbildung A-7: (a) Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der beiden $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Probenansätze mit $m = 0$ (Probe **8**, schwarz), $0,25$ (Probe **23**, blau) und 1 (Probe **24**, rot), wobei die Interkalationsansätze bei der gleichen Temperatur (1000°C) und bei Reaktionszeiten von 54 Stunden bzw. 60 Stunden hergestellt wurden. (b) Vergrößerter 2θ -Bereich der Pulverdiffraktogramme zwischen $41,5^\circ$ und 45° . Die Verschiebung des (211)-Reflexes ist beispielhaft für die Abweichung des Intensitätsmaximums durch die Interkalation mit Lithium im Vergleich zur nicht-interkalierten Probe **8** ($m = 0$) durch eine gestrichelte magentafarbene Linie verdeutlicht. Die grüne gepunktete Linie veranschaulicht die Bildung eines zusätzlichen Fremdphasenreflexes durch die ansteigende Li-Einwaage.

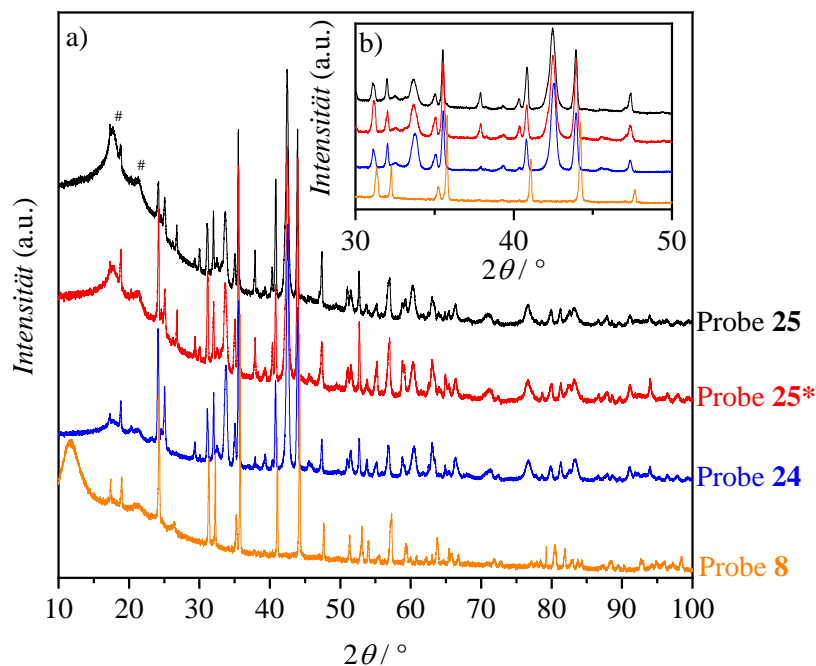


Abbildung A-8: (a) Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der ScB_2C_2 -Ausgangssprobe (Probe **8**, orange) mit zwei $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Probenansätzen ($m = 1$: Probe **24**, blau und Probe **25**, schwarz), wobei die Interkalationsansätze bei der gleichen Temperatur (1000°C) und bei Reaktionszeiten von 54 Stunden bzw. 72 Stunden hergestellt wurden. Zusätzlich wurde Probe **25** für ca. 90 Minuten in flüssigem Ammoniak gewaschen (Probe **25***, rot). (b) Vergrößerter 2θ -Bereich der Pulverdiffraktogramme zwischen 30° und 50° . Eine 2θ -Verschiebung der Hauptreflexe oder eine Reduzierung der Fremdphasen wird nicht beobachtet.

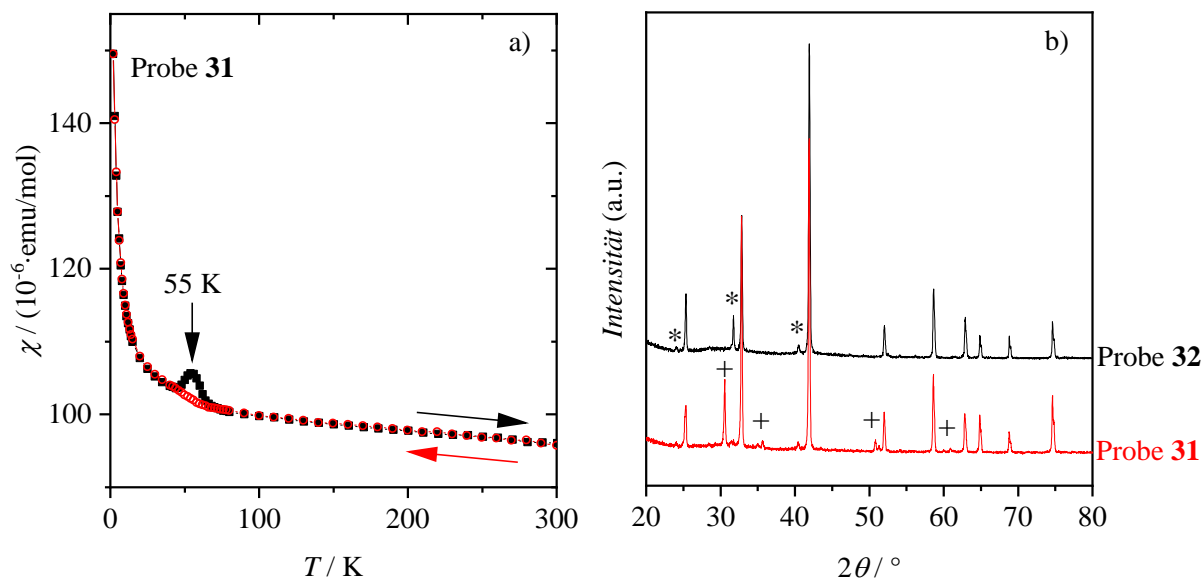


Abbildung A-9: (a) Abkühl- (schwarz) und Aufwärmessung (rot) der temperaturabhängigen molaren Suszeptibilität, $\chi(T)$, der $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Probe **31** in einem äußeren Magnetfeld von 1 T. Die Anomalie bei 55 K in der Aufwärmessung ist markiert. (b) Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der ScB_2 -Ausgangssprobe **32** (schwarz) und der $\text{Li}_m\text{ScB}_2\text{C}_2$ -Probe **31** (rot). Die schwachen Fremdphasenreflexe der Probe **32** und der Probe **31** sind mit Sternen (*) bzw. Pluszeichen (+) hervorgehoben.

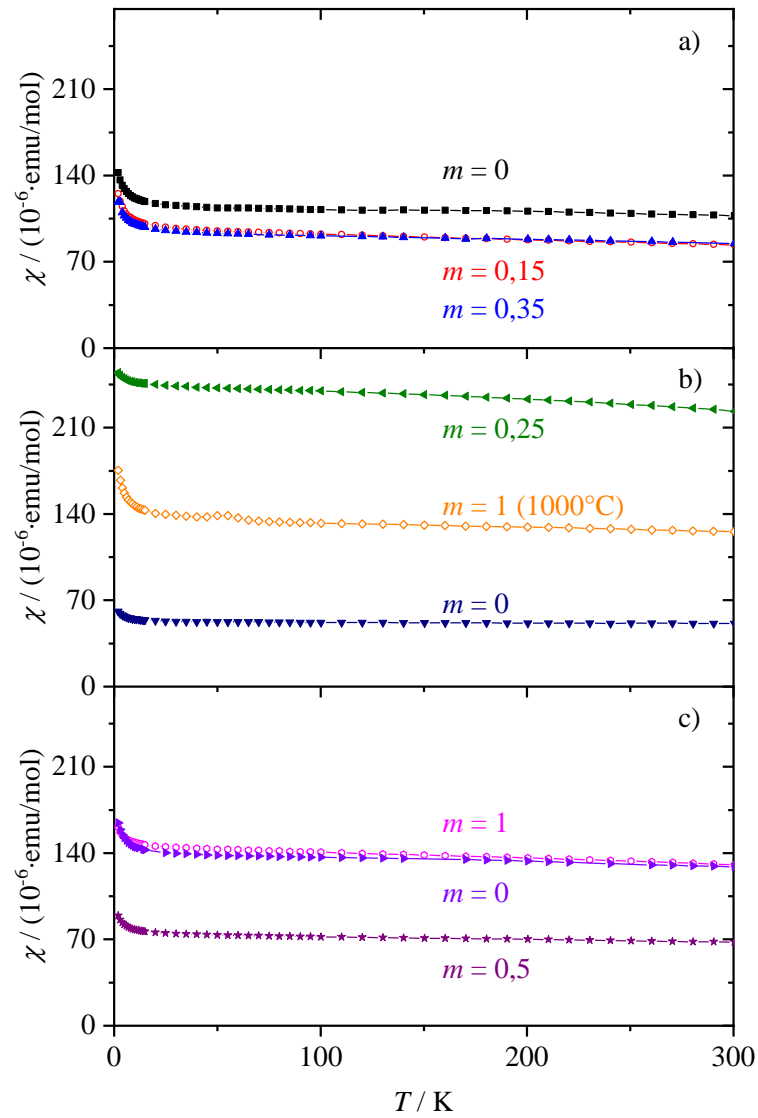


Abbildung A-10: Vergleich der temperaturabhängigen molaren Suszeptibilität, $\chi(T)$, verschiedener $\text{Li}_m\text{-ScB}_2\text{C}_2$ -Proben (Interkalationstemperatur: 800°C) mit den jeweiligen ScB_2C_2 -Ausgangsproben in einem äußeren Magnetfeld von 1 T. In (a) für $m = 0$ (Probe **34**), 0,15 (Probe **18**) und 0,35 (Probe **20**); in (b) für $m = 0$ (Probe **8**), 0,25 (Probe **19**; $\chi(T)$ der Ausgangsprobe wurde nicht gemessen) und 1 (Probe **24**; Interkalation bei 1000°C); in (c) für $m = 0$ (Probe **33**), 0,5 (Probe **21**) und 1 (Probe **22**).

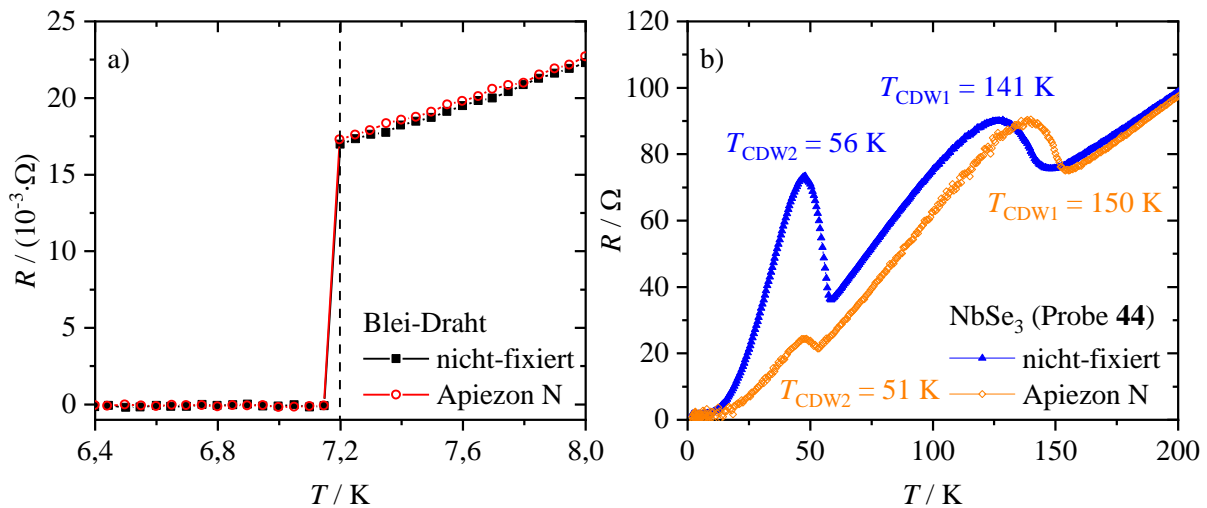


Abbildung A-11: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand, $R(T)$, eines Blei-Drahts (a) und eines NbSe₃-Einkristalls (Probe 44, b). Die $R(T)$ -Messungen, bei denen die Proben nicht-fixiert sind, sind in schwarz (a) bzw. blau (b) dargestellt und die entsprechenden $R(T)$ -Messungen mit einer Fixierung auf einem Saphirchip mit Apiezon N Fett sind in rot (a) bzw. orange (b) gezeigt. Die supraleitende Übergangstemperatur, T_c , in (a) ist durch eine gestrichelte Linie markiert. Die Übergangstemperaturen der beiden Ladungsdichtewellen in (b) sind in den entsprechenden Farben angegeben.

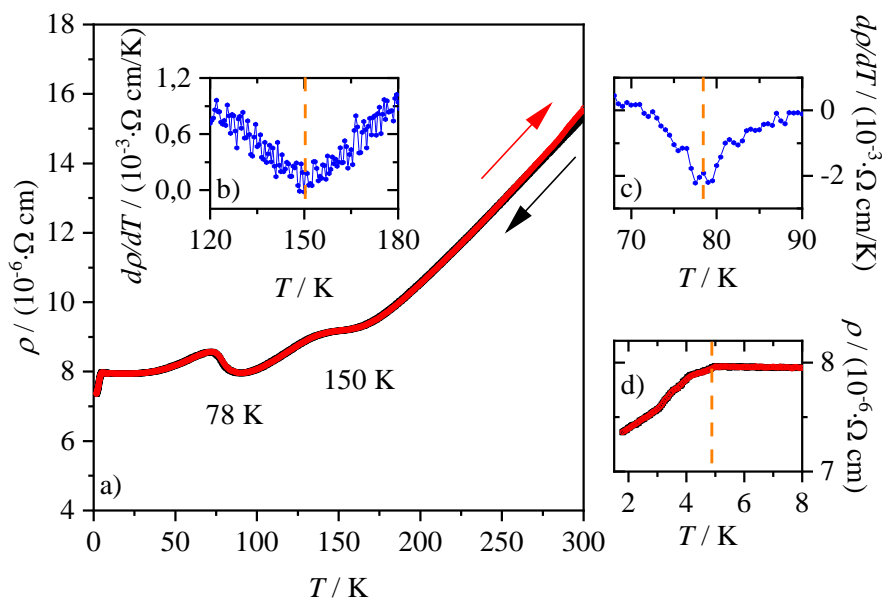


Abbildung A-12: (a) Temperaturabhängiger elektrischer spezifischer Widerstand, $\rho(T)$, eines Sc₃Co¹³C₄-Whiskers (Probe 48). Die Übergangstemperaturen der Ladungsdichtewelle und des strukturellen Phasenübergangs wurden als Extrema in der ersten Ableitung von $d\rho/dT$ bestimmt: (b) $T_{CDW} = 150$ K, (c) $T_S = 78$ K. Die supraleitende Übergangstemperatur T_c^{onset} liegt bei 4,9 K und ist in (d) vergrößert dargestellt.

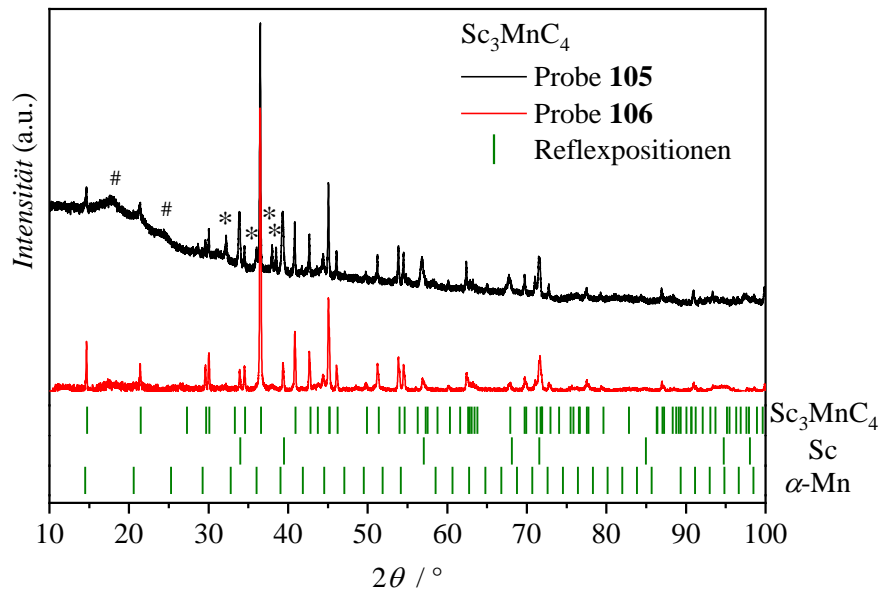


Abbildung A-13: Vergleich der Pulver-Röntgendiffraktogramme der Sc_3MnC_4 -Probe **105** (schwarz) mit Probe **106** (nach dem Abzug des Kapillaruntergrunds, rot). Die Reflexpositionen der drei Phasen Sc_3MnC_4 , Scandium^[206] und α -Mangan^[207] sind als grüne senkrechte Linien gezeigt. Die schwachen verbreiterten Reflexe (markiert mit #) werden durch Vakuumfett verursacht, das zur Befestigung der Pulverprobe auf dem Probenhalter verwendet wurde. Zusätzlich sind die Reflexe der Fremdphase Sc_3C_4 mit Sternen (*) hervorgehoben.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Niewa, L. Shlyk, B. Blaschkowski, *Z. Kristallogr.* **2011**, 226, 352–384.
- [2] "Structural, Electronic, and Physical Properties of Solid-State Rare-Earth Boride Carbides": V. Babizhetskyy, J. Bauer, R. Gautier, K. Hiebl, A. Simon, J.-F. Halet, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. 53 (Ed.: J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam, **2018**, Kap. 302, pp. 145–269.
- [3] R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* **1994**, 367, 252–253.
- [4] B. K. Cho, P. C. Canfield, D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, R3844–R3847.
- [5] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 107006.
- [6] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, 410, 63–64.
- [7] E. Spano, M. Bernasconi, E. Kopnin, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 014530.
- [8] F. Wiitkar, S. Kahlal, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, P. Rogl, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 251–261.
- [9] J. Bauer, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 723–753.
- [10] G. S. Smith, Q. Johnson, P. C. Nordine, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 668–673.
- [11] J. Bauer, O. Bars, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 1540–1544.
- [12] M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 75–83.
- [13] B. Albert, K. Schmitt, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6159–6163.
- [14] K. Ohoyama, K. Kaneko, K. Indoh, H. Yamauchi, A. Tobo, H. Onodera, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**, 70, 3291–3295.
- [15] K. Hofmann, X. Rocquefelte, J.-F. Halet, C. Bähitz, B. Albert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2301–2303.
- [16] J. K. Burdett, E. Canadell, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3971–3976.
- [17] J. K. Burdett, S. Lee, T. J. McLarnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3083–3089.
- [18] G. J. Miller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 523–536.
- [19] D. Barnette, *Map Coloring, Polyhedra, and the Four-Color Problem*, The Mathematical Association of America, Ed. 8, Washington, D.C., **1983**.
- [20] K. Hofmann, R. Gruehn, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2691–2696.
- [21] K. Hofmann, B. Albert, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 896–898.
- [22] K. Magishi, K. Koyama, T. Saito, K. Mizuno, R. Watanuki, K. Suzuki, *Physica B* **2003**, 329–333, 649–650.

- [23] X. Rocquefelte, S. E. Boulfelfel, M. Ben Yahia, J. Bauer, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7542–7545; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7714–7717.
- [24] S. Lassoued, R. Gautier, A. Boutarfaia, J.-F. Halet, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 987–993.
- [25] "The Electronic Properties of Metal Borides and Borocarbides: Differences and Similarities": S. Lassoued, R. Gautier, J.-F. Halet, in *Boron Rich Solids - Sensors, Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectrics, Armor* (Ed.: N. Orlovskaya, M. Lugovy), Springer Netherlands, **2011**, Kap. 7, pp. 95–114.
- [26] S. Lassoued, B. Boucher, A. Boutarfaia, R. Gautier, J.-F. Halet, *Z. Naturforsch. B* **2016**, *71*, 593–601.
- [27] J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **1982**, *87*, 45–52.
- [28] H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1999**, *68*, 2057–2066.
- [29] J. van Duijn, J. P. Attfield, K. Suzuki, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 6410–6414.
- [30] T. Sakai, G. Adachi, J. Shiokawa, *Solid State Commun.* **1981**, *40*, 445–449.
- [31] H. Onodera, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1999**, *68*, 2526–2529.
- [32] K. Kaneko, H. Onodera, H. Yamauchi, T. Sakon, M. Motokawa, Y. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 012401.
- [33] T. Sakai, G.-Y. Adachi, J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* **1982**, *84*, 107–114.
- [34] H. Michor, E.-W. Scheidt, S. Manalo, M. Müller, E. Bauer, G. Hilscher, *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *150*, 052160.
- [35] T. Mori, E. Takayama-Muromachi, *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *4*, 276–279.
- [36] A. Ambrosi, Z. Sofer, M. Pumera, *Small* **2015**, *11*, 605–612.
- [37] E.-W. Scheidt, V. R. Hathwar, D. Schmitz, A. Dunbar, W. Scherer, F. Mayr, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl, *Eur. Phys. J. B* **2012**, *85*, 279.
- [38] M. Wörle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1153–1159.
- [39] N. Vojteer, J. Stauffer, H. Hillebrecht, K. Hofmann, M. Panda, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 653–659.
- [40] Th. Langer, S. Dupke, Ch. Dippel, M. Winter, H. Eckert, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2012**, *67*, 1212–1220.
- [41] H. Hillebrecht, N. Vojteer, V. Sagawe, K. Hofmann, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 362–369.
- [42] A. O. Tsokol', O. I. Bodak, E. P. Marusin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1986**, *31*, 466–467.
- [43] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 134–139.
- [44] Ch. Vogt, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1003–1009.

-
- [45] W. Scherer, Ch. Hauf, M. Presnitz, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, V. Eyert, R.-D. Hoffmann, U. Ch. Rodewald, A. Hammerschmidt, Ch. Vogt, R. Pöttgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1578–1582.
- [46] Ch. Vogt, R.-D. Hoffmann, U. Ch. Rodewald, G. Eickerling, M. Presnitz, V. Eyert, W. Scherer, R. Pöttgen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6436–6451.
- [47] E.-W. Scheidt, Ch. Hauf, F. Reiner, G. Eickerling, W. Scherer, *J. Phys. Conf. Ser.* **2011**, *273*, 012083.
- [48] M. He, C. H. Wong, D. Shi, P. L. Tse, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, W. Scherer, P. Sheng, R. Lortz, *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 075702.
- [49] D. Jérôme, H. J. Schulz, *Adv. Phys.* **1982**, *31*, 299–490.
- [50] L. F. Lou, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 979–981.
- [51] S. K. Srivastava, B. N. Avasthi, *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 3693–3705.
- [52] A. P. Petrović, R. Lortz, G. Santi, M. Decroux, H. Monnard, Ø. Fischer, L. Boeri, O. K. Andersen, J. Kortus, D. Salloum, P. Gougeon, M. Potel, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 235128.
- [53] B. Bergk, A. P. Petrović, Z. Wang, Y. Wang, D. Salloum, P. Gougeon, M. Potel, R. Lortz, *New J. Phys.* **2011**, *13*, 103018.
- [54] X. Zhu, W. Ning, L. Li, L. Ling, R. Zhang, J. Zhang, K. Wang, Y. Liu, L. Pi, Y. Ma, H. Du, M. Tian, Y. Sun, C. Petrović, Y. Zhang, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 26974.
- [55] S. J. Denholme, A. Yukawa, K. Tsumura, M. Nagao, R. Tamura, S. Watauchi, I. Tanaka, H. Takayanagi, N. Miyakawa, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 45217.
- [56] P. Monceau, *Adv. Phys.* **2012**, *61*, 325–581.
- [57] E. Wang, X. Zhu, H.-H. Wen, *Europhys. Lett.* **2016**, *115*, 27007.
- [58] "On the Interplay Between Real and Reciprocal Space Properties": W. Scherer, G. Eickerling, Ch. Hauf, M. Presnitz, E.-W. Scheidt, V. Eyert, R. Pöttgen, in *Modern Charge-Density Analysis* (Ed.: C. Gatti, P. Macchi), Springer, Dordrecht, **2012**, Kap. 10, pp. 359–385.
- [59] M. Baenitz, E.-W. Scheidt, K. Lüders, W. Scherer, *Phys. Proc.* **2012**, *36*, 698–703.
- [60] M. Presnitz, M. Herzinger, E.-W. Scheidt, W. Scherer, M. Baenitz, M. Marz, *Meas. Sci. Technol.* **2012**, *23*, 085002.
- [61] C. H. Wong, Experimental and Computational Studies of the Superconducting Phase Transition of Quasi 1D Superconductors, Dissertation, Hong Kong University of Science and Technology, **2015**.
- [62] N. Sato, W. Sakurai, T. Watanabe, "Effect of element substitution in quasi-one dimensional carbide Sc_3CoC_4 ", **2013** online: <https://www.cst.nihon-u.ac.jp/research/gakujutu/57/pdf/O-27.pdf> (Stand: 18. Oktober 2019).
- [63] T. Kazama, M. Maeda, K. Takase, Y. Takano, T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2016**, *71*, 2247.
-

- [64] G. Eickerling, Ch. Hauf, E.-W. Scheidt, L.-C. Reichardt, Ch. Schneider, A. Munoz, S. Lopez-Moreno, A. H. Romero, F. Porcher, G. André, R. Pöttgen, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1985–1995.
- [65] Ch. Hauf, Experimentelle Elektronendichtestudien als Schlüssel zum Verständnis chemischer und physikalischer Eigenschaften in ausgewählten Modellsystemen, Dissertation, Universität Augsburg, **2014**.
- [66] T. Kazama, M. Maeda, K. Takase, Y. Takano, T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2015**, 70, 2190.
- [67] T. Kazama, M. Maeda, K. Takase, Y. Takano, T. Watanabe, *Solid State Phenom.* **2016**, 257, 34–37.
- [68] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, 106, 162–164.
- [69] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, 108, 1175–1204.
- [70] E. Maxwell, *Phys. Rev.* **1950**, 78, 477.
- [71] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.* **1950**, 78, 487.
- [72] R. D. Fowler, J. D. G. Lindsay, R. W. White, H. H. Hill, B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, 19, 892–895.
- [73] W. E. Gardner, T. F. Smith, *Phys. Rev.* **1967**, 154, 309–315.
- [74] A. Stucky, G. W. Scheerer, Z. Ren, D. Jaccard, J.-M. Poumirol, C. Barreteau, E. Giannini, D. van der Marel, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 37582.
- [75] R. Szczesniak, A. P. Durajski, *Solid State Commun.* **2017**, 249, 30–33.
- [76] G. R. Stewart, *Adv. Phys.* **2017**, 66, 75–196.
- [77] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R. W. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 123–137.
- [78] R. W. Henn, Th. Gulden, W. Schnelle, R. K. Kremer, A. Simon, *Czech. J. Phys.* **1996**, 46, 641–642.
- [79] K. Wachtmann, Strukturchemische Untersuchungen ternärer Seltenerdmetall- und Actinoid-Carbide mit Haupt- und Nebengruppenelementen, Dissertation, Universität Münster, **1995**.
- [80] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, *Z. Naturforsch. B* **2014**, 69, 289–293.
- [81] W. P. Davey, F. G. Wick, *Phys. Rev.* **1921**, 17, 403–404.
- [82] N. Karlsson, *J. Inst. Met.* **1951**, 79, 391–405.
- [83] E. Zintl, W. Dallenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1932**, 16B, 195–205.
- [84] J. K. Burdett, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4368–4375.
- [85] J. K. Burdett, St. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3063–3082.
- [86] J. Cuny, S. Messaoudi, V. Alonzo, E. Furet, J.-F. Halet, E. Le Fur, S. E. Ashbrook, Ch. J. Pickard, R. Gautier, L. Le Polles, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2279–2287.
- [87] T. Onimaru, H. Onodera, K. Ohoyama, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1999**, 68, 2287–2291.

- [88] T. Onimaru, H. Onodera, K. Ohoyama, H. Yamauchi, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1435–1438.
- [89] J. van Duijn, K. Suzuki, J. P. Attfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 365–366.
- [90] J. van Duijn, J. P. Attfield, R. Watanuke, K. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62*, 1423–1429.
- [91] T. Kohara, T. Oda, K. Ueda, Y. Yamada, A. Mahajan, K. Elenkumaran, Z. Hossian, L. C. Gupta, R. Nagarajan, R. Vijayaraghavan, C. Mazumdar, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 3985–3988.
- [92] C. S. Sundar, A. Bharathi, Y. Hariharan, T. S. Radhakrishnan, Z. Hossain, R. Nagarajan, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, R2971–R2974.
- [93] A. Hillier, R. Smith, R. Cywinski, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, S823–S825.
- [94] A. Fischer, D. Tiana, W. Scherer, K. Batke, G. Eickerling, H. Svendsen, N. Bindzus, B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13061–13071.
- [95] K. Rasim, R. Ramlau, A. Leithe-Jasper, T. Mori, U. Burkhardt, H. Borrmann, W. Schnelle, Ch. Carbogno, M. Scheffler, Y. Grin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6130–6135; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6238–6243.
- [96] J. Bauer, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1971**, *102*, 1129–1145.
- [97] Y. Shi, A. Leithe-Jasper, L. Bourgeois, Y. Bando, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 442–449.
- [98] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **1979**, *79*, 154–158.
- [99] A. Leithe-Jasper, A. Sato, T. Tanaka, *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, *216*, 45–46.
- [100] Ch. Jardin, O. Oeckler, H. Mattausch, A. Simon, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5895–5900.
- [101] P. Rogl, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1989**, *78*, 294–300.
- [102] P. Rogl, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1991**, *90*, 285–290.
- [103] F. Wiitkar, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, P. Rogl, J. Bauer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1297–1305.
- [104] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **1978**, *73*, 198–203.
- [105] L. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy, *Monatsh. Chem.* **1961**, *92*, 794–802.
- [106] P. Rogl, B. Rupp, I. Felner, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1993**, *104*, 377–390.
- [107] P. Gougeon, J.-F. Halet, D. Ansel, J. Bauer, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 823–824.
- [108] P. Gougeon, J.-F. Halet, D. Ansel, J. Bauer, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 825.
- [109] P. Gougeon, J.-F. Halet, D. Ansel, J. Bauer, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 822.
- [110] J. Bauer, O. Bars, *J. Less-Common Met.* **1982**, *83*, 17–27.
- [111] E. Bidaud, K. Hiebl, J. Bauer, *J. Alloys Compd.* **2001**, *316*, 75–81.
- [112] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **1990**, *158*, 239–250.
- [113] E. Bidaud, K. Hiebl, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, C. Jardin, J. Bauer, R. Gautier, P. Gougeon, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 286–295.
- [114] T. Mori, S. Otani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2002**, *71*, 1789–1790.

- [115] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Ed. 102, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [116] B. Villeroy, A. P. Goncalves, G. Delaizir, C. C. L. Pereira, J. Marcalo, X. Wang, L. Andrews, C. Godart, *Mater. Res. Innov.* **2013**, *17*, 289–292.
- [117] G. Eickerling, W. Scherer, Th. Fickenscher, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2071–2076.
- [118] J. Emsley, *The Elements*, Ed. 3, Clarendon Press, Oxford (U.K.), **1998**.
- [119] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York (USA), **1974**.
- [120] S. V. Konovalikhin, D. Yu. Kovalev, S. A. Guda, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2018**, *92*, 2341–2344.
- [121] O. Oeckler, J. Bauer, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 779–788.
- [122] B. Dittrich, T. Koritsánszky, P. Luger, *Angew. Chem Int. Ed.* **2004**, *43*, 2718–2721.
- [123] R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594–1605.
- [124] B. Rohrmoser, G. Eickerling, M. Presnitz, W. Scherer, V. Eyert, R.-D. Hoffmann, U. Ch. Rodewald, Ch. Vogt, R. Pöttgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9356–9365.
- [125] Ch. D. Haas, A. Fischer, Ch. Hauf, Ch. Wieser, A. P. Schmidt, G. Eickerling, E.-W. Scheidt, J. G. Schiffmann, O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, L. van Wüllen, W. Scherer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2360–2364; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 2382–2386.
- [126] M. Baenitz, Ch. D. Haas, K. Putkonen, M. Majumder, H. Yasuoka, H. Rosner, A. Tsirlin, E.-W. Scheidt, W. Scherer, M. Schmidt, "The RuCl₃ honeycomb system: magnetism, zero field NMR, high field torque magnetometry and Li-intercalation", *DPG Frühjahrstagung* (19. März – 24. März), Dresden, **2017**.
- [127] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725–763.
- [128] M. Burrard-Lucas, D. G. Free, S. J. Sedlmaier, J. D. Wright, S. J. Cassidy, Y. Hara, A. J. Corbett, T. Lancaster, P. J. Baker, S. J. Blundell, S. J. Clarke, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 15–19.
- [129] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch, *Acta Crystallogr. B* **2002**, *58*, 364–369.
- [130] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1599–1603.
- [131] W. I. F. David, M. O. Jones, D. H. Gregory, C. M. Jewell, S. R. Johnson, A. Walton, P. P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1594–1601.
- [132] K. R. Kganyago, P. E. Ngoepe, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 205111.
- [133] M. R. Nadler, C. P. Kempster, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 2109.
- [134] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- [135] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [136] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [137] T. Gullion, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 325–330.
- [138] T. Gullion, *J. Magn. Reson. A* **1995**, *117*, 326–329.

-
- [139] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*, Vieweg+Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- [140] T. Herrmannsdörfer, S. Rehmann, W. Wendler, F. Pobell, *J. Low Temp. Phys.* **1996**, *104*, 49–65.
- [141] M. V. Tovar Costa, A. C. de Castro Barbosa, A. T. Costa Jr., *Phys. Status Solidi B* **2004**, *241*, 2415–2418.
- [142] "RE₂O₃ Nanoparticles Embedded in SiO₂ Glass Matrix – A Colossal Dielectric and Magneto-dielectric Response": S. Mukherjee, T. H. Kao, H. C. Wu, K. Devi Chandrasekhar, H. D. Yang, in *Ferroelectric Materials - Synthesis and Characterization* (Ed.: A. Peláiz-Barranco), InTechOpen, **2015** Kap. 8, pp. 175–204.
- [143] A. P. Petrović, D. Ansermet, D. Chernyshov, M. Hoesch, D. Salloum, P. Gougeon, M. Potel, L. Boeri, C. Panagopoulos, *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12262.
- [144] P. Monceau, *Physica B+C* **1982**, *109–110*, 1890–1900.
- [145] J. S. Langer, V. Ambegaokar, *Phys. Rev.* **1967**, *164*, 498–510.
- [146] D. E. McCumber, B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 1054–1070.
- [147] A. Petrović, Y. Fasano, R. Lortz, M. Decroux, M. Potel, R. Chevrel, Ø. Fischer, *Physica C* **2007**, *460–462*, 702–703.
- [148] S. Mitra, A. P. Petrović, D. Salloum, P. Gougeon, M. Potel, J.-X. Zhu, C. Panagopoulos, E. E. M. Chia, *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 054507.
- [149] L. Zhang, C. Fehse, H. Eckert, Ch. Vogt, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 699–705.
- [150] C. Zhang, J. S. Tse, K. Tanaka, H.-Q. Lin, *Europhys. Lett.* **2012**, *100*, 67003.
- [151] D. Schmitz, Experimentelle Hochdruckstudien an metallorganischen Modellsystemen mit aktivierten Kohlenstoff-Wasserstoff oder Silizium-Wasserstoff Bindungen, Dissertation, Universität Augsburg, **2018**.
- [152] P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut, J. Rouxel, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *37*, 602–606.
- [153] J. Länglacher, Kontrollparameter der quasi-eindimensionalen Supraleitung in Sc₃CoC₄, Masterarbeit, Universität Augsburg, **2018**.
- [154] R. M. Fleming, C. C. Grimes, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 1423–1426.
- [155] P. Monceau, J. Richard, M. Renard, *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 931–947.
- [156] S. Roth, D. Carroll, *One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes*, Ed. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [157] H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, A. J. Schultz, J. M. Williams, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, U. Welp, K. G. Vandervoort, S. J. Boryschuk, A. V. Strieby Crouch, J. M. Kommers, D. M. Watkins, *Synth. Met.* **1991**, *42*, 1983–1990.
-

- [158] N. D. Kushch, L. I. Buravov, A. G. Khomenko, S. I. Pesotskii, V. N. Laukhin, E. B. Yagubskii, R. P. Shibaeva, V. E. Zavodnik, L. P. Rozenberg, *Synth. Met.* **1995**, 72, 181–184.
- [159] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. Strieby Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3272–3274.
- [160] A. J. Schultz, U. Geiser, H. H. Wang, J. M. Williams, L. W. Finger, R. M. Hazen, *Physica C* **1993**, 208, 277–285.
- [161] A. Ardavan, S. Brown, S. Kagoshima, K. Kanoda, K. Kuroki, H. Mori, M. Ogata, S. Uji, J. Wosnitza, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2012**, 81, 011004.
- [162] J.-P. Pouget, *C. R. Phys.* **2016**, 17, 332–356.
- [163] P. Monceau, *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Compounds – Part II – Experimental*, Band 2, Springer Netherlands, Dordrecht, **1985**.
- [164] M. Vöst, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2019**, Universität Augsburg, Lehrstuhl CPM.
- [165] B. Bireckoven, J. Wittig, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1988**, 21, 841–848.
- [166] A. Eiling, J. S. Schilling, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1981**, 11, 623–639.
- [167] L. J. Azevedo, W. G. Clark, G. Deutscher, R. L. Greene, G. B. Street, L. J. Suter, *Solid State Commun.* **1976**, 19, 197–201.
- [168] I. J. Lee, M. J. Naughton, G. M. Danner, P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 3555–3558.
- [169] P. Monceau, *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Compounds – Part I – Theoretical*, Band 1, Springer Netherlands, Dordrecht, **1985**.
- [170] N. R. Werthamer, E. Helfand, P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **1966**, 147, 295–302.
- [171] T. P. Orlando, E. J. McNiff, S. Foner, M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 4545–4561.
- [172] K. Maki, *Physics* **1964**, 1, 127–143.
- [173] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Ed. 2, Dover Publications, Mineola, New York (USA), **2004**.
- [174] S. Khim, B. Lee, K.-Y. Choi, B.-G. Jeon, D. H. Jang, D. Patil, S. Patil, R. Kim, E. S. Choi, S. Lee, J. Yu, K. H. Kim *New J. Phys.* **2013**, 15, 123031.
- [175] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125–1132.
- [176] J. Langmann, G. Eickerling, Ch. D. Haas, W. Scherer, *Manuskript in Bearbeitung* **2019**.
- [177] R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 427–431.
- [178] R. W. Green, E. O. Thorland, J. Croat, S. Legvold, *J. Appl. Phys.* **1969**, 40, 3161–3162.
- [179] R. J. Cava, H. W. Zandbergen, B. Batlogg, H. Eisaki, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., E. M. Gyorgy, S. Uchida, *Nature* **1994**, 372, 245–247.
- [180] H. Fröhlich, *Proc. Phys. Soc. A* **1950**, 63, 778.
- [181] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 845–856.

-
- [182] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 167–168.
- [183] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **1950**, 80, 567–574.
- [184] A. B. Migdal, *J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR)* **1958**, 34, 1438–1446; *Sov. Phys. JETP* **1958**, 34, 996–1001.
- [185] G.-M. Zhao, H. Keller, K. Conder, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, R569–R587.
- [186] J. W. Garland Jr., *Phys. Rev. Lett.* **1963**, 11, 114–119.
- [187] I. M. Lifshitz, *J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR)* **1960**, 38, 1569–1576; *Sov. Phys. JETP* **1960**, 11, 1130–1135.
- [188] Y. M. Blanter, M. I. Kaganov, A. V. Pantsulaya, A. A. Varlamov, *Phys. Rep.* **1994**, 245, 159–257.
- [189] Th. Jarlborg, A. Bianconi, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 24816.
- [190] B. Stritzker, W. Buckel, *Z. Phys. A-Hadron Nucl.* **1972**, 257, 1–8.
- [191] I. Errea, M. Calandra, F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 111, 177002.
- [192] H. M. Syed, C. J. Webb, E. M. Gray, *Prog. Solid State Chem.* **2016**, 44, 20–34.
- [193] S. Villa-Cortas, R. Baquero, *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, 123, 371–377.
- [194] A. M. Schaeffer, S. R. Temple, J. K. Bishop, S. Deemyad, *PNAS* **2015**, 112, 60–64.
- [195] M. Borinaga, U. Aseginolaza, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri, A. Bergara, *Phys. Rev. B* **2017**, 96, 184505.
- [196] V. Merzhanov, P. Auban-Senzier, C. Bourbonnais, D. Jerome, C. Lenoir, P. Batail, J.-P. Buisson, S. Lefrant, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1992**, 314, 563–568.
- [197] P. Achatz, F. Omnes, L. Ortega, C. Marcenat, J. Vacik, V. Hnatowicz, U. Köster, F. Jomard, E. Bustarret, *Diam. Relat. Mater.* **2010**, 19, 814–817.
- [198] J. P. Carbotte, M. Greeson, A. Perez-Gonzalez, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1789–1792.
- [199] V. Z. Kresin, A. Bill, S. A. Wolf, Yu. N. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 107–110.
- [200] S. G. Lie, J. P. Carbotte, *Solid State Commun.* **1980**, 34, 599–601.
- [201] N. M. Plakida, *Phys. Scr.* **1989**, T29, 77–81.
- [202] Ch. D. Haas, G. Eickerling, E.-W. Scheidt, D. Schmitz, J. Langmann, J. Lyu, J. Shen, R. Lortz, D. Eklöf, J. G. Schiffmann, L. van Wüllen, A. Jesche, W. Scherer, *arXiv:1712.05649v3* **2018**.
- [203] R. G. Olsson, E. T. Turkdogan, *Metall. Trans.* **1974**, 5, 21–26.
- [204] R. Szczesniak, A. P. Durajski, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 6037.
- [205] "Chapter 298 – Alloy Systems and Compounds Containing Rare Earth Metals and Carbon": V. Babizhetskyy, B. Kotur, V. Levytskyy, H. Michor, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Ed.: J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky), Ed. 52, Elsevier, **2017**, Kap. 298, pp. 1–263.
- [206] K. Meisel, *Naturwissenschaften* **1939**, 27, 230.
- [207] A. J. Bradley, J. Thewlis, *Proc. Roy. Soc. A – Math. Phys.* **1927**, 115, 456–471.
-

- [208] B. D. White, R. K. Bollinger, J. J. Neumeier, *Phys. Status Solidi B* **2015**, 252, 198–205.
- [209] R. G. Meisenheimer, D. L. Cook, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 605–606.
- [210] M. Dialer, COHP Analysis of The Electronic Structure of The Complex Carbides Sc_3MC_4 ($M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$), Masterarbeit, Universität Augsburg, **2018**.
- [211] V. Babizhetskyy, A. Simon, C. Hoch, K. Hiebl, L. Le Polles, R. Gautier, J.-F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2012**, 191, 121–128.
- [212] S. Hu, M. Johnsson, J. M. Law, J. L. Bettis Jr., M.-H. Whangbo, R. K. Kremer, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4250–4256.
- [213] A. Tari, *The Specific Heat of Matter at Low Temperatures*, Imperial College Press, World Scientific, London, River Edge (New Jersey, USA), **2003**.
- [214] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, 5, 17–26.
- [215] R. Pöttgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1999**, 43, 133–136.
- [216] T. Hungria, J. Galy, A. Castro, *Adv. Eng. Mater.* **2009**, 11, 615–631.
- [217] A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **2007**, 143, 47–57.
- [218] B. R. Carvalho, Y. Hao, A. Righi, J. F. Rodriguez-Nieva, L. Colombo, R. S. Ruoff, M. A. Pimenta, C. Fantini, *Phys. Rev. B* **2015**, 92, 125406.
- [219] M. D. Simon, A. K. Geim, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 6200–6204.
- [220] Ch. Benndorf, M. de Oliveira, C. Doerenkamp, F. Haarmann, Th. Fickenscher, J. Kösters, H. Eckert, R. Pöttgen, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 1118–1128.
- [221] G. Levchenko, A. Lyashchenko, V. Baumer, A. Evdokimova, V. Filippov, Y. Paderno, N. Shitsevalova, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2949–2953.
- [222] O. J. Stewart, D. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 695–698.
- [223] J. L. Hodeau, M. Marezio, C. Roucau, R. Ayroles, A. Meerschaut, J. Rouxel, P. Monceau, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1978**, 11, 4117–4134.
- [224] D. Niepmann, Y. M. Prots, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 329–337.
- [225] D. Kußmann, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1727–1735.
- [226] R. Pöttgen, A. Lang, R.-D. Hoffmann, B. Künnen, G. Kotzyba, R. Müllmann, B. D. Mosel, C. Rosenhahn, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 143–150.
- [227] R. Bunsen, *J. Prakt. Chem.* **1852**, 57, 53–64.
- [228] A. E. van Arkel, J. H. de Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 345–350.
- [229] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 706–731.
- [230] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemical Vapor Transport Reactions*, Walter De Gruyter, Berlin, Boston, **2012**.
- [231] A. Knappschneider, C. Litterscheid, N. C. George, J. Brgoch, N. Wagner, J. Beck, J. A. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1684–1688.
- [232] M. Chaigneau, *Compt. Rend.* **1959**, 3173–3175.

- [233] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6996–7023.
- [234] P. C. Canfield, Z. Fisk, *Philos. Mag. B* **1992**, *65*, 1117–1123.
- [235] M. E. Danebrock, W. Jeitschko, A. M. Witte, R. Pöttgen, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 807–811.
- [236] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 815–817.
- [237] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, *229*, 345–352.
- [238] Bruker AXS Inc., SAINT V. 8.34A, Madison (WI), USA, **2008**.
- [239] G. M. Sheldrick, *SADABS V. 2008/2*, Göttingen, Deutschland, **2008**.
- [240] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, **2018**.
- [241] R. F. Stewart, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 565–574.
- [242] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. A* **1978**, *34*, 909–921.
- [243] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2006 (Version 5.42) - a Computer Program for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors*, **2006**.
- [244] H. Svendsen, J. Overgaard, R. Busselez, B. Arnaud, P. Rabiller, A. Kurita, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata, B. B. Iversen, *Acta Crystallogr. A* **2010**, *66*, 458–469.
- [245] A. Otero-de-la-Roza, M. A. Blanco, A. M. Pendás, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **2009**, *180*, 157–166.
- [246] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185*, 1007–1018.
- [247] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, Ed. 3, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [248] J. Nölte, *ICP-Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [249] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [250] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

Liste eigener Publikationen und Konferenzbeiträge

The RuCl₃ honeycomb system: magnetism, zero field NMR, high field torque magnetometry and Li-intercalation

M. Baenitz, **Ch. D. Haas**, K. Putkonen, M. Majumder, H. Yasuoka, H. Rosner, A. Tsirlin, E.-W. Scheidt, W. Scherer, M. Schmidt, *DPG Frühjahrstagung* (19. März – 24. März), Dresden, **2017**.

On the ¹²C/¹³C carbon isotope effect in the quasi one-dimensional superconductor Sc₃CoC₄

Ch. D. Haas, G. Eickerling, E.-W. Scheidt, D. Schmitz, J. Langmann, J. Lyu, J. Shen, R. Lortz, D. Eklöf, J. G. Schiffmann, L. van Wüllen, A. Jesche, W. Scherer, *arXiv:1712.05649v3*, **2018**.

The Color of the Elements: A Combined Experimental and Theoretical Electron Density Study of ScB₂C₂

Ch. D. Haas, A. Fischer, Ch. Hauf, Ch. Wieser, A. P. Schmidt, G. Eickerling, E.-W. Scheidt, J. G. Schiffmann, O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, L. van Wüllen, W. Scherer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 2360-2364; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 2382-2386.

Antiferromagnetic Order in the quasi one-dimensional Carbide Sc₃MnC₄

Ch. D. Haas, M. Vöst, G. Eickerling, E.-W. Scheidt, M. Dialer, A. P. Schmidt, R. Pöttgen, W. Scherer, *Manuskript in Bearbeitung*.

On the Nature of the Peierls Transition and Charge Density Wave in the quasi one-dimensional superconductor Sc₃CoC₄

J. Langmann, G. Eickerling, **Ch. D. Haas**, W. Scherer, *Manuskript in Bearbeitung*.

Danksagungen

Zum Abschluss möchte ich mich noch bei allen bedanken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben. Insbesondere bedanke ich mich bei:

- **Prof. Dr. Wolfgang Scherer** für die sehr lehrreichen sechs Jahre am Lehrstuhl CPM, für das stetige Vertrauen in meine Synthesefähigkeiten, für die Motivation und das Interesse an meinen Forschungsergebnissen sowie für die Möglichkeit meine Dissertation an seinem Lehrstuhl durchzuführen.
- **Prof. Dr. Henning Höppe** für die Bereitstellung des Bruker D8 Advance Pulver-Diffraktometers und für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- **Prof. Dr. Leo van Wüllen** für die Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien sowie seine Hartnäckigkeit und Geduld bei den Analysen des *Coloring Problems*.
- **Prof. Dr. Rainer Pöttgen** (Universität Münster), **Prof. Dr. Francis J. DiSalvo** und **Dr. Olaf Reckeweg** (beide Cornell University) für die Synthese einer ScB_2C_2 -Probe und damit den Start dieses erfolgreichen Projekts.
- **Priv.-Doz. Dr. Georg Eickerling** für den größten Teil der DFT-Rechnungen, für die vielen detaillierten Diskussionen, Tipps und Ideen für die Erstellung dieser Arbeit als auch für weiterführende Synthesen und Charakterisierungen.
- **Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt** für sein Magnetismus-Fachwissen, für alle Auswertungsskripte sowie für die Einweisung und Durchführung der Messungen im $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischungskryostat.
- **Dr. Michael Baenitz** (Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe, Dresden) für die Interkalationsprojekte von RuCl_3 und $\text{ZrP}_{2-x}\text{S}_x$ mit Lithium.
- **Dr. Rolf Lortz** und seinen **Mitarbeitern** (Hong Kong University of Science and Technology) für weitere richtungsabhängige $\rho(T)$ -Messungen an Sc_3CoC_4 -Einkristallen, $\rho(T)$ -Messungen an $\text{Sc}_3\text{Co}^{12/13}\text{C}_4$ -Proben und sein Fachwissen über quasi-1D Supraleiter.
- **Dr. Robert Horny** für die Durchführung und Auswertung der STA-FTIR-Messungen.
- **Dr. Anton Jesche** für seine Erfahrung und Hilfe bei der Kristallzucht in Metallflussmedien und bei der Verwendung der Zentrifuge sowie für die Bereitstellung eines SQUID-Magnetometers für weiterführende Messungen an $\text{Sc}_3\text{Co}^{12/13}\text{C}_4$ -Proben.
- **Dr. Dominik Schmitz** für die Raman-Spektroskopiestudien an den Kohlenstoffpellets sowie seiner großen Hilfsbereitschaft und für sämtliche umfangreiche Diskussionen.
- **Andreas Fischer** für die Anwendung des Multipolmodells inklusive der Mischbesetzung und seine Hilfe bei meinen Röntgenbeugungsstudien, für das überarbeitete Auswertungsskript für die Spezifische Wärmekapazität und sämtliche Diskussionen.

- **Dr. Daniel Eklöf** (Stockholm University) für das *spark plasma sintering* der ^{13}C -Pellets.
- **Dr. Sabarinathan Venkatachalam** und **Jan Gerrit Schiffmann** für die experimentelle Durchführung der Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien und deren Analysen.
- **Marcel Vöst** für die Einkristall-Röntgenbeugungsstudien an Sc_3MnC_4 und die magnetischen Messungen an $\text{Sc}_3\text{Co}^{12/13}\text{C}_4$ in einer Druckstempelzelle.
- **Jan Langmann** für die Synthese der $\text{Sc}_3\text{CoC}_{4-z}\text{Si}_z$ - und der $\text{Sc}_3\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y\text{C}_4$ -Probenansätze.
- **Dr. Andrew Dunbar** und **Marcel Kalter** für die Hilfe bei den Interkalationen mit *n*-Butyllithium und mit elementarem Lithium in flüssigem Ammoniak.
- **Marwin Dialer** und **Andreas P. Schmidt** für die DFT-Rechnungen und Auswertungen an Sc_3MnC_4 bzw. $\text{Li}_x\text{ScB}_2\text{C}_2$.
- **Willi Tratz** für die Kontaktierung meiner Proben für die $\rho(T)$ -Messungen, für den Einbau der Lichtbogenofenanlage in die Handschuhbox, seine Ideen und die Umsetzung von Verbesserungen des Aufbaus sowie sämtlicher technischer Probleme mit dem SQUID-Magnetometer.
- **Martina Falb** und **Andrea Mohs** für die ICP-OES- und Elementaranalysen sowie das Abwiegen der Elemente für meine Probenansätze.
- **Michaela Rackl** für die detaillierte Einweisung in die Lichtbogenofensynthese und den großen Lichtbogenofen sowie für alle Synthesetipps.
- **Ursula Fischer** für die schnelle und stets zuverlässige Erledigung aller administrativen Aufgaben.
- Meinen ehemaligen Bachelor- bzw. Masterstudenten **Nevena Haas, Jens Länglacher, Jan Langmann, Christian Wieser, Ziyi Zhang** für die umfangreichen Lichtbogenofensynthesen, Kristallzuchtsynthesen im Metallfluss, Interkalationen mit Lithium sowie den verschiedenen Charakterisierungen.
- Bei meinen (ehemaligen) Bürokollegen und Doktoranten **Dr. Kilian Batke, Marwin Dialer, Dr. Andrew Dunbar, Andreas Fischer, Nevena Haas, Dr. Christoph Hauf, Marcel Kalter, Jens Länglacher, Jan Langmann, Dr. Petra Meixner, Andreas P. Schmidt, Dr. Dominik Schmitz, Marcel Vöst, Christian Wieser, Ziyi Zhang** für die vielen Diskussionen und die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre.
- Allen **Mitarbeitern und Studenten des Lehrstuhls CPM** für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsumfeld.
- **Meiner Familie** vor allem meinen Eltern **Tatjana** und **Klaus** sowie meinen beiden Schwestern **Melanie** und **Sophia** für die stetige Unterstützung.
- Meiner Frau **Nevena** für ihre Motivation, Unterstützung, Hilfe und die vielen Diskussionen rund um alles, mit dem ich mich in den letzten Jahren beschäftigt habe.

„*Ti si meni sve, ti mi daješ sve...*“

Hvala puno moja ljubavi!